Über Elektrolysen von Estersalzen der Camphersäure sowie von Kaliumsalzen der camholytischen Säuren mit Kaliumazetat.

Dipl.-Ing. Ernst Laubmann.

Über Elektrolysen von Estersalzen

der

Camphersäure

sowie von Kaliumsalzen

der

campholytischen Säuren

mit Kaliumazetat.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Ernst Laubmann**

aus **Hof** a/Saale.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Annahme der Dissertation: 18. Juli 1912.
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1912.

Bayreuth
Druck von Lorenz Ellwanger vorm. Th. Burger
1912.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Für die mir dabei gewidmete, hilfreiche Unterstützung bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hofer, auf dessen Anregung hin diese Dissertation entstanden ist, zu besonderem Danke verpflichtet.

Ebenso begrüße ich die Gelegenheit, an dieser Stelle dem Vorstande des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Muthmann, für sein mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen aufrichtig danken zu können.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0053

Theoretischer Teil.

Lange nachdem die Anwendung des elektrischen Stromes in der anorganischen Chemie bereits zu großen Erfolgen geführt hatte, ging man etwa um die Mitte des vorigen Jahrhunderts auch daran, organische Körper der Einwirkung des elektrischen Stromes zu unterwerfen. Bezeichnenderweise wurden die ersten Versuche dieser Art nur in der Absicht unternommen, eine Klarheit in die Konstitution der damals noch so kompliziert erscheinenden Körper zu bringen und die von Kolbe 1849 durchgeführte Elektrolyse von Essigsäure und Valeriansäure resp. deren Kaliumsalzen schufen grundlegende Gesichtspunkte für die organische Elektrochemie. Nach langem Stillstande auf diesem Gebiete erinnerte man sich aber erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, durch die beispiellose Entwicklung der organischen Chemie hiezu angeregt, wieder des elektrischen Stromes und versuchte mit seiner Hilfe neue Darstellungsmethoden organischer Körper zu schaffen. Erst dabei machte speziell die Elektrolyse organischer Verbindungen große Fortschritte und eingehendere Untersuchungen über: Elektrolyse von Salzen organischer Säuren stammen alle aus dieser Zeit her.

Man erhielt hierbei synthetische, nur in einem Sinne verlaufende Reaktionen neben nichtsynthetischen, die in der mannigfachsten Weise vor sich gehen können.

Zu ersteren neigen mit wenigen Ausnahmen die Salze der Fettsäuren; hier tritt unter Einhaltung günstiger Bedingungen, wie konzentrierte Lösung und hohe Stromdichte die für Synthesen so wichtige Abspaltung von Carboxylgruppen mehr oder weniger leicht ein.

Die verschiedenen Reaktionen, welche bei der Elektrolyse organischer Salzlösungen eintreten können, seien, insoweit sie für vorliegende Arbeit in Betracht kommen, in Folgendem zusammengestellt.

Das Anion einer einbasischen, oder bei der Elektrolyse durch Veresterung aller Carboxyle mit Ausnahme eines einzigen als einbasisch sich verhaltenden Säure, kann bei verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedene Produkte liefern.

Die synthetische Reaktion verläuft stets im Sinne der Äthanbildung aus essigsaurem Kalium, welche, wie erwähnt, Kolbe [1]) gefunden hat:

$$\begin{array}{l|l} {}^{-}CH_3\,\boxed{COO} \text{ —} & \text{—}\,K^{+} \\ {}^{-}CH_3\,\boxed{COO} \text{ —} & \text{—}\,K^{+} \\ \hline C_2H_6 + 2\,CO_2 & \end{array}$$

Nach einer Erweiterung dieser Methode durch Crum Brown und Walker [2]), welche Estersalze zweibasischer Fettsäuren elektrolysierten und dadurch Ester höherer zweibasischer Säuren erzielten, fanden von Miller und Hofer [3]) eine Abart der Kolbeschen Reaktion, die sich von allgemeinster Anwendbarkeit erwies. Mit ihrer Hilfe gelangte man durch Elektrolyse von Estersalzen zweibasischer Fettsäuren zu höheren einbasischen Fettsäuren; man konnte dadurch auch solche organische Salze zu einer elektrosynthetischen Reaktion veranlassen, die sonst, für sich elektrolysiert, keinerlei synthetisches Produkt lieferten. Mit dieser Methode konnten jetzt z. B. aus hydroxylierten Mono- und Dikarbonsäuren, aus ungesättigten Säuren der Fettreihe synthetische Produkte gewonnen werden.

Besonders auffällig zeigte sich der synthesenbegünstigende Einfluß der fettsauren Salze bei den aromatischen zwei-

---

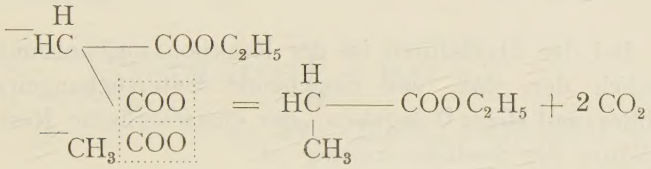
[1]) Annalen 69. 279.

[2]) Annalen 261. 107 und 274. 41.

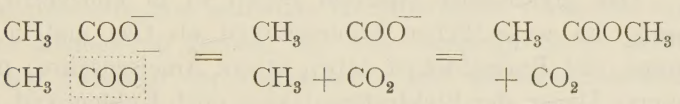
[3]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 28. 2427.

basischen Säuren, welche vor Anwendung dieser neuen Methode überhaupt keine synthetischen Produkte lieferten.

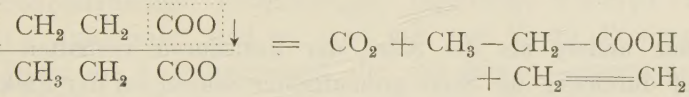
Die Entstehung des Propionsäureesters aus dem Esterkaliumsalz der Malonsäure möge das Wesen dieser neuen Methode veranschaulichen:



Außer diesen hauptsächlich vor sich gehenden synthetischen Reaktionen treten bei der Elektrolyse gewöhnlich Nebenreaktionen ein, die unter Umständen sogar zur Hauptreaktion werden könnten. Solche sind die Bildung von Methylacetat nach der Gleichung:



Die Bildung ungesättigter Körper ist eine sehr allgemeine, wenn auch nur in sehr geringem Maße verlaufende Reaktion:



Bei niederer Konzentration des Elektrolyten ist häufig eine Säureregeneration zu konstatieren, welche bei der Elektrolyse wässriger Salzlösungen oft in den Vordergrund tritt und schwer zu verhindern ist.

Außerdem sind noch das Auftreten von Kohlenoxyd, Ameisensäure und das von Methylalkohol beobachtet worden.

Von den Säuren der Fettreihe, die synthetische Produkte überhaupt nicht geliefert haben, sind unter Anderem zu nennen: Die Halogen-Carbonsäuren, Amidosäuren und die große Gruppe der Oxylsäuren.

Elbs[1]) erhielt bei der Elektrolyse von Trichloressigsäure resp. ihres Zink- oder Natriumsalzes am positiven Pol den Trichlormethylester der Trichloressigsäure:

$$\begin{matrix} CCl_3\ COO \\ CCl_3\ COO \end{matrix} = Cl_3\ C{-}COO{-}CCl_3 + CO_2$$

Bei den Oxylsäuren ist der Reaktionsmechanismus gewöhnlich der, daß, wie eingehende Untersuchungen von v. Miller und Hofer[2]) ergaben „der elektrolytische Rest der Oxylsäure der Synthese unfähig ist."

Es entstehen also nicht die nach dem Schema der Essigsäure zu erwartenden Glykole, sondern der elektrolytische Rest fällt der Oxydation durch den am positiven Pol infolge irgend einer Reaktion entstehenden elektrolytischen Sauerstoff anheim.

Das glykolsaure Natrium ergab so in konzentrierter Lösung im wesentlichen Kohlendioxyd als Gas und in der Lösung viel Formaldehyd neben etwas Ameisensäure; nach längerer Dauer der Elektrolyse traten noch Kohlenoxyd und Sauerstoff auf:

$$2\ CH_2{-}OH + O = 2\ CH_2{=}{=}O + H_2O$$
$$2\ CH_2{-}OH + 3\ O = 2\ CO + 3\ H_2O$$

Ganz anders als die Salze der Fettsäuren verhalten sich fast durchweg die Salze aromatischer Säuren bei der Elektrolyse. Der Säurerest verliert hier nach Abscheidung an der Anode nur schwer oder gar nicht das Carboxyl, besonders dann nicht, wenn dasselbe direkt am Benzolkern sitzt, es tritt also hier Regeneration der Säure unter Sauerstoffentwicklung ein. Durch die Entstehung von Sauerstoff wird ein kleiner Teil der Säure zu harzigen Produkten und Kohlenoxyd oxydiert. Es sind verhältnismäßig nur wenige der

---

[1]) Journal für praktische Chemie 47. 104 und 55. 502.
[2]) B. 27. 461.

aromatischen Säuren der Elektrolyse unterworfen worden und deshalb nur wenige Resultate genauer bekannt.

So erhielt Hauser[1]) durch Elektrolyse von dibenzylessigsaurem Kalium sowohl mit wie ohne Zusatz von buttersaurem Kalium lediglich die Ausgangssäure zurück nach der Gleichung:

$$\left[\begin{matrix}C_6H_5\text{——}CH_2\\ C_6H_5\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\text{—}COO\right]_2 + H_2O$$
$$= 2(C_6\text{—}H_5CH_2)_2\text{—}CHCOOH + \overset{\nearrow}{O}$$

und Reindel konnte, ebenso wie es Bourgoin schon im Jahre 1866 festgestellt hatte, bei der Elektrolyse von Natriumbenzoat ebenfalls nur Benzoesäure konstatieren:

$$2[C_6\,H_5\,COO] + H_2O = 2\,C_6\text{—}H_5\text{—}COOH + \overset{\nearrow}{O}$$

Es interessierte nun sehr, das elektrolytische Verhalten einer Säure kennen zu lernen, die eine ausgesprochene Mittelstellung zwischen der aliphatischen und aromatischen Reihe einnahm, besonders im Hinblick darauf, daß bei Gegenwart von essigsaurem Kalium einzelne gemischt-aromatische Säuren elektrosynthetische Produkte ergeben hatten.

Als solche Säure wurde nun die der Klasse der Hydroaromatischen Verbindungen zugehörige Campersäure ausgewählt und es war mir von Herrn Professor Dr. Hofer die Aufgabe gestellt, die von ihm in Gemeinschaft mit v. Miller gefundene elektrosynthetische Reaktion an den Esterkaliumsalzen dieser Säure näher zu studieren.

Dieser Gedanke, das Verhalten der Camphersäure resp. ihrer Estersalze bei der Elektrolyse mit essigsaurem Kalium unter der jetzigen verbesserten Arbeitsweise kennen zu lernen, lag um so näher, als bereits Brown und Walker[2])

---

[1]) Dissertation. München 1901.

[2]) Journal of the Chemical Society 1893 Band 63. 495.
1895 „ 67. 337. (Trans.)
1896 „ 69. 748.

im Jahre 1893 die Estersalze der Camphersäure für sich allein der Elektrolyse unterworfen hatten.

Diese beiden Forscher berichten über ihre Ergebnisse folgendermaßen:[1]) „Wir haben gefunden, daß sich die Camphersäure bei der Elektrolyse ihres Äthylkaliumsalzes genau wie eine gesättigte Dicarbonylsäure der Fettreihe verhält, indem sie reichliche Mengen ätherischer Produkte liefert", und ferner[2]) „Die ätherischen Produkte bestehen in den meisten Fällen hauptsächlich aus dem Diäthylester einer zweibasischen Säure und aus dem Äthylester einer ungesättigten einbasischen Säure. Die Vorgänge, durch die Esterprodukte entstehen, finden an der Anode statt."

Noyes hat später darauf hingewiesen, daß die von Walker erhaltene zweibasische Säure (camphothetische genannt) dieselben Eigenschaften hätte, wie die von ihm auf anderem Wege hergestellte β-campholytische Säure. Darauf hin hat Walker nach nochmaliger Prüfung der Eigenschaften seiner camphothetischen Säure die Natur derselben als einbasische ungesättigte Säure erkannt.

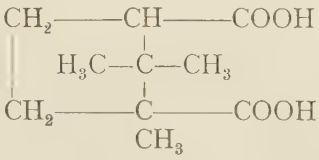
Ein synthetisches Produkt ist also bei diesem Elektrolysen nicht entstanden und es besitzt, nach den vorliegenden Resultaten wenigstens, der elektrolytische Rest der Camphersäure keinerlei synthetische Eigenschaften.

Es wäre nun nicht ausgeschlossen, daß bei Gegenwart von Kaliumazetat eine Synthese dennoch stattfinden könnte, da die synthesenbegünstigenden Eigenschaften des essigsauren Kaliums bereits zu Erfolgen auch da geführt hatte, wo früher eine Synthese nicht erzielt werden konnte. Besonders bei Verwertung der durch zahlreiche Untersuchungen über die Elektrosynthese der organischen Säuren, resp. deren Estersalze gewonnenen Verbesserungen in der Arbeitsweise konnte eine synthetische Reaktion wohl erwartet werden. Derartige systematische Versuche wurden seit längerer Zeit im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu

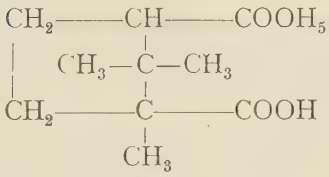
[1]) Annalen 274. 64.

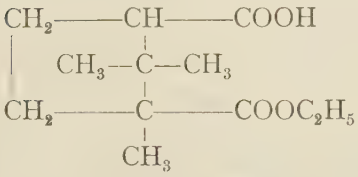
[2]) Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft 26. Referate 539.

München ausgeführt. Die Konstitutionsformel der Camphersäure ist, wie sie nach Bredt jetzt allgemein angenommen ist, folgende:



Aus ihr geht hervor, daß sich 2 ungleichwertig, asymmetrische Kohlenstoffatome in ihr befinden, es sind also auch 2 verschiedene Estersalze möglich:

I.  Orthoäthylestercamphersäure.

II.  Alloäthylestercamphersäure.

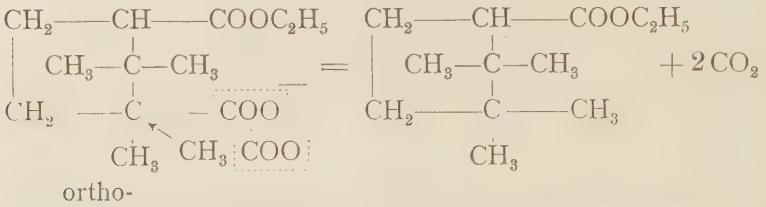
Diese beiden Estersäuren bezw. deren Esterkaliumsalze liessen sich in guter Ausbeute in bekannter Weise herstellen und zwar das sogenannte Esterkaliumsalz I, sowohl durch Neutralisation der durch Halbesterifizierung entstandenen Estersäure, als auch aus dem Anhydrid der Camphersäure beim Zusammentreffen mit Akoholat und das Esterkaliumsalz II im Einklang mit der Wegscheider'schen Veresterungstheorie [1]) durch Halbverseifen des Diesters.

Diese beiden Estersalze verhielten sich nun bei ihrer Elektrolyse mit essigsaurem Kalium ganz gleichartig.

---

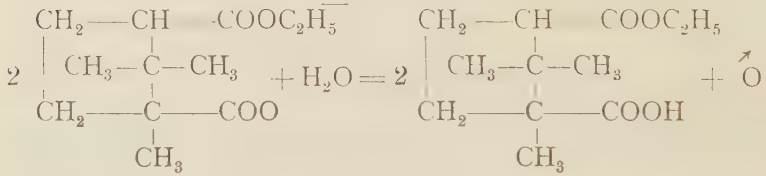
[1]) Monatshefte für Chemie 16., 75, B. 28. 1468 u. (Brühl) 28. 1913.

Bei der Elektrolyse des Estersalzes I mit Kaliumazetat im Hofer'schen Apparat[1]) wäre bei einer synthetischen Reaktion folgender Körper zu erwarten:



ortho-

Bei der Ausführung der Elektrolyse war aber merkwürdigerweise nur eine winzige Esterabscheidung zu konstatieren, die erwartete Reaktion trat daher nicht ein, wenigstens nicht in praktisch messbarem Umfange, sondern es wurde nur die Säure regeneriert nach der Gleichung:



Da die entwickelten Gase Aethan enthielten, so war auch eine gleichzeitige Elektrolyse von Kaliumazetat vor sich gegangen. Trotzdem aber die Menge der an der Anode auftretenden Methylreste entsprechend dem Aethangehalt der Gase eine sehr große war, kam die Einwirkung derselben auf den elektrolytischen Rest der Estercamphersäure nicht zu Stande. Es verhält sich also dieser Rest vollkommen passiv, er spaltet nicht einmal Kohlendioxyd ab, sondern zeigt das charakteristische Verhalten der aromatischen Säurereste, welche eine einfache Säureregeneration ergeben. Versuche, doch eine Reaktion der beiden elektrolytischen Reste zu veranlassen, wie z. B. durch Anwendung einer höheren

[1]) B. 27, 461.

Stromdichte, sowie Änderung des Mischungsverhältnisses zu Gunsten des Kaliumazetats, führten unter keinen Umständen zu einem Ergebnis.

Analog wie das Estersalz I verhielt sich das isomere Estersalz II. Daß hier wie dort die Regeneration der Säure erfolgt, geht aus der Tatsache hervor, daß trotz langer Dauer der Elektrolyse eine Esterbildung nur in ganz minimalem Umfange eingetreten ist und bloß durch den Geruch zu erkennen war. Die Hauptreaktion war eigentlich die Elektrolyse des essigsauren Kaliums; Oxydations-Zersetzungsprozesse der Estersäure sind dagegen, wie aus den Gasanalysen und der hell gebliebenen Farbe hervorgeht, nicht vor sich gegangen.

Auch durch Ersatz der Aethylgruppen in der Estersäure durch die Methylgruppe ließ sich kein besseres Resultat erzielen.

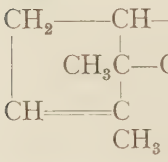
Die Hauptschwierigkeit, diese Elektrolyse längere Zeit durchzuführen, um evtl. doch noch eine Synthese zu erzwingen, lag daran, daß sich in allerkürzester Zeit infolge Säureregeneration Säure ausschied, wodurch Entmischung der Flüssigkeit auftrat, deren Behebung selbst durch fortwährende Neutralisation der Lösungen unter den herrschenden Konzentrationsverhältnissen nicht gelang. Auch ist die Zugabe von Pottasche schon in Hinsicht auf die möglichen Verseifungen keineswegs gleichgültig.

Daher mußte die Trennung der Pole aufgegeben werden und ein ähnlicher Apparat benützt werden, wie ihn schon Crum Brown und Walker verwendeten. Hiebei trat Säureabscheidung nicht mehr ein, da das am negativen Pol entstehende Kaliumhydroxyd neutralisierend wirkte. Unter dieser Bedingung schied sich nun eine Esterschichte ab.

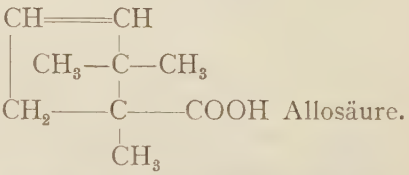
Dieses Verhalten ist sehr merkwürdig; hätte Walker bei seinen Versuchen über die Elektrolyse der Estercampher-säuren nicht zufällig mit einem Apparat ohne Diphragma gearbeitet, so hätte er einen Ester nicht erhalten.

Wie die Untersuchung dieser Produkte lehrte, rühren sie aber nun keineswegs aus synthetischen Vorgängen her,

denn das aus dem Orthoesterkaliumsalz der Camphersäure erhaltene Produkt enthielt der Hauptsache nach den Äthylester der Orthocampholytischen Säure, während beim isomeren Estersalz II in analoger Weise sich der Äthylester der Allocampholytischen Säure gebildet hatte. Es entstehen also an Stelle der synthetischen Körper Abbauprodukte der Camphersäure:

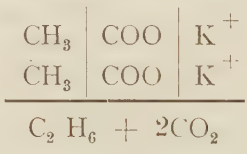


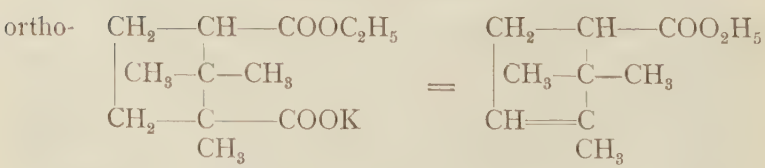
Orthosäure.



Allosäure.

d. h. der Vorgang besteht in einer Kohlendioxydabspaltung, was auch Walker bei der Elektrolyse der Estersalze der Camphersäure vermittelst einer ähnlichen Anordnung festgestellt hat. Daß dabei die aus dem Kaliumazetat stammenden Methylgruppen keine Gelegenheit gefunden haben, mit dem elektrolytischen Rest zusammen zu treten, beweist, daß von den beiden folgenden Reaktionsvorgängen der erste schneller als der erste zweite verläuft:

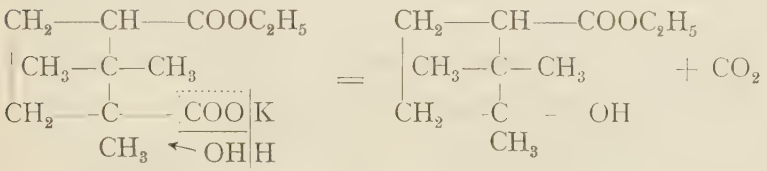




Dadurch ist an das Kohlenstoffatom, von dem eine Karboxylgruppe abgespalten worden war, eine doppelte Bindung getreten.

Unter den Elektrolysenprodukten fand sich auch eine Menge des Esters einer Hydroxylsäure, die leider nicht genügte, ihre Zusammensetzung festzustellen. Vielleicht ist sie

im Sinne der von Hofer[1]) und Moest gefundenen Methylalkoholbildung entstanden, wie sie folgende Gleichung veranschaulichen mag:



Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß diese Oxylsäure erst während der Verarbeitung durch Addition von Wasser unter dem Einfluß des alkoholischen Kalis gebildet worden ist.

Die Versuche haben also gezeigt, daß die Estercampher-säuren bei Gegenwart von fettsauren Salzen sich weder wie Estersäuren der Fettreihe noch wie die Estersäuren aromatischer Säuren, bei denen die Karboxylgruppen am Benzolkern sitzen, verhalten. Sie gleichen viel eher den Dihydrophtalsäuren, die Stumpf[2]) untersucht hat.

Er konnte nachweisen, daß eine synthetische Reaktion nicht eintrat, daß aber Kohlendioxyd aus dem Rest der Dihydrophtalestersäuren abgespalten wurde unter Bildung von Benzoesäure und Dihydrobenzoesäure. Die Entstehung der Benzoesäure im vorliegendem Falle ist ganz analog der Bildung der campholytischen Säure.

Dieses ganz besondere Verhalten des elektrolytischen Restes der Camphersäure legte den Gedanken nahe noch durch eine weitere Untersuchung Einblick in die elektrolytischen Eigenschaften ähnlicher Säuren zu erhalten.

Das nächstliegende war es, die campholytischen Säuren zu verwenden, welche bei der Elekteolyse der Estercamphorate in größeren Mengen gebildet worden sind. Es unterscheidet sich allerdings der elektrolytische Rest der Campholytischen Säuren wesentlich durch die Doppelbindung von

[1]) Annalen 323. 284.

[2]) Dr. Ing. Dissertation, München 1910.

dem der Estercamphersäuren, wenn man außerdem davon absieht, daß letztere noch eine Estergruppe enthalten.

Würden sich nun bei dieser Elektrolyse die campholytischen Säuren wie rein aliphatische Säure verhalten, so müßte man die Entstehung von Kohlenwasserstoffen erwarten und zwar je nachdem die rein Kolbe'sche (I) oder die von Miller und Hofer'sche (II) Reaktion erfolgt:

I) $\overline{C}_8 H_{13} | COO | K$
$\overline{C}_8 H_{13} | COO | K$
$C_{16}H_{26} + 2CO_2$

II) $\overline{C}_8H_{13} | COO | K$
$\overline{C} H_3 | COO | K$
$C_9H_{16} + 2CO_2$

Als eine rein aromatische Säure betrachtet, dürfte außer Regeneration der Säure eine andere Reaktion nicht eintreten. Auch hier waren die Resultate verschieden, je nachdem mit oder ohne Trennung der Pole gearbeitet wurde. Im Hofer'schen Apparat elektrolysiert, fand auch bei diesen Säuren wieder eine Säureregeneration statt, wobei durch gleichzeitig entwickelten Sauerstoff eine tiefgehende Zersetzung und Oxydation des Elektrolyten vor sich ging:

$$2\,\overline{C}_8\,H_{13}COO + H_2O = 2\,C_8\,H_{13}\,COOH + \overset{\uparrow}{O}.$$

Ganz anders verlief dagegen die Elektrolyse ohne Diaphragma, insoferne auch wieder ein neutralreagierendes Öl auftrat. Doch lag hier kein synthetisches Produkt vor, denn die Untersuchung ergab das Vorhandensein von Estern und nicht von Kohlenwasserstoffen. Die dabei erhaltenen Körper erwiesen sich als die Methylester der Ortho- bezw. Allocampholytischen Säure, es hat also als alleinige Reaktion ein ähnlicher Vorgang stattgefunden, wie er als Nebenreaktion auch bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums und zwar bei der Bildung von Methylazetat verläuft.

Die Reaktion fand daher im Sinne folgender Gleichung statt unter Bildung des Campholytsäuremethylesters:

$$\overline{C}_8\,H_{13}\,COO + \overline{C}H_3 | COO = C_8\,H_{13}\,COOCH_3 + \overset{\uparrow}{CO}_2$$

aus dem dann durch Verseifung natürlich die Campholytische Säure erhalten wurde.

Bei dieser Elektrolyse nahm also das essigsaure Kalium an der Reaktion teil, allerdings nicht unter Zustandekommen einer wirklichen Synthese, sondern in einer Form, die bisher in größerem Umfange nur in einem weiteren Falle, hier allerdings bei einer Estersäure, beobachtet wurde. Es geschah dies bei der Elektrolyse der Δ_2-Tetrahydrophtalsäure resp. ihres Estersalzes, bei welcher Stumpf neben anderen Produkten auch den Methylester dieser Säure erhalten hatte.

Diese Anlagerung von Methylresten an entladene Säurejonen unter Bildung eines Esters könnte möglicherweise eine häufiger auftretende und unter Umständen auch nicht ganz unwichtige Reaktion sein.

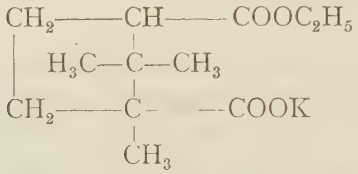
Um die Resultate dieser Elektrolysen sicher zu stellen, wurde auch noch eine Reihe von variierten Versuchen ausgeführt, bei denen vor allem die Menge des essigsauren Kaliums geändert wurde. Es tritt dadurch aber, entgegengesetzt der dabei gehegten Vermutung eine wesentliche Änderung des elektrolytischen Vorganges, nicht einmal eine vermehrte Esterbildung ein; auch eine höhere Stromstärke war ohne Einfluß.

Die Durchführung der Elektrolyse der Kaliumsalze der campholytischen Säuren hat also als wichtigstes Resultat ergeben, daß die Carboxylgruppe auch bei Gegenwart von Azetat nicht abgespalten wird, daß es aber möglich ist, bei Benützung großer Azetatmengen an Stelle der sonst auftretenden freien Säuren den Methylester derselben zu erhalten. Dazu ist aber erforderlich, daß die Pole nicht durch Diaphragmen getrennt werden.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, daß sowohl die Camphersäure, wie auch die campholytischen Säuren für synthetische Zwecke nicht geeignet sind und es ist kaum anzunehmen, daß durch Änderungen in der Arbeitsweise und der Bedingungen die Ausdehnung der Kolbe'schen und von Miller-Hofer'schen Methoden auch auf diese Klasse von Säuren möglich wäre.

Experimenteller Teil.

Camphersäure, Orthoestersäure und Orthoesterkaliumsalz I.



(Bredtsche Formel.)

Ich möchte voraus bemerken, daß ich als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Estercamphersäuren die gewöhnliche, rechtsdrehende Camphersäure (C_{10} H_{16} O_4) vom Schmelzpunkt 187° verwendet habe, da sie als ein im Handel vorkommendes Produkt am billigsten und bequemsten zu erhalten war.

Zur Darstellung der Orthoestercamphersäure (C_{11} H_{18} O_4) und zwar frei von der isomeren Allosäure, führte ich verschiedene orientierende Vorversuche durch.

Die Orthosäure läßt sich auf zwei Arten herstellen. Einmal durch hälftige Esterifikation der Camphersäure, welche gewöhnlich durch Kochen der Säure mit Alkohol und der nötigen Menge Chlorwasserstoffsäure unter gewissen Bedingungen erfolgt oder durch Einwirkung von Alkohol auf das Anhydrid der Säure unter Zuhilfenahme von Natrium.

Ich wandte mich zunächst zu dem ersten Verfahren, das von Bruehl[1]) vorgeschlagen ist und in der Sättigung der alkoholischen Lösung der Camphersäure mit gasförmiger

[1]) B. 24. 2. 3409.

Chlorwasserstoffsäure besteht. Grundbedingung für ein gutes Gelingen der Reaktion ist, daß sämtliche Materialien, insbesondere der zur Verwendung kommende Äthylalkohol vollkommen wasserfrei sind. Wäre der Alkohol nicht absolut wasserfrei, so wäre es nicht möglich, eine genügende Menge der Camphersäure in Lösung zu bringen, da sie in auch nur wenig verdünntem schon schwer löslich ist.

Die Trocknung der Camphersäure geschah zunächst auf dem Wasserbade, zuletzt im Thermostaten bei 120° bis 130° C. Zu einem Vorversuch wurden 40 gr dieser gut getrockneten und vorher fein pulverisierten Camphersäure in einem Kolben mit der dreifachen Gewichtsmenge völlig wasserfreien Äthylalkohols versetzt und erwärmt, wodurch vollständige Lösung eintrat.

In die schwach gefärbte Flüßigkeit, die zur Beseitigung der Reaktionswärme in kaltes Wasser gestellt worden war, wurde nun 7 Stunden lang sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Da nach dieser Zeit sich unveränderte Camphersäure abzuscheiden begann, mußte ich das weitere Einleiten unterbrechen. Das beim Eingießen in viel Wasser ausgeschiedene Öl wurde zuerst anhaltend mit Wasser und Alkohol gewaschen und dann mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um die Estersäure zu lösen. Die wässrige Lösung wurde sodann stark verdünnt, wiederholt durch genäßte Filter gegossen und so frei von neutralem Ester erhalten. Durch Ansäuern, Ausäthern und Abdunsten des Aethers konnte die Estersäure rein gewonnen werden. Die ihr noch anhaftenden Spuren von Aether und das gelöste Wasser wurden durch längeres Stehen über Schwefelsäure im Vakuum entfernt. Ich erhielt so aus 40 gr Camphersäure 20 gr Orthocampheräthylestersäure, also eine Ausbeute von nur 50 %; es lohnte sich deshalb nicht diese Methode beizubehalten, mit Rücksicht auf die erheblichen Mengen teueren absoluten Alkohols und die Umständlichkeit des ganzen Verfahrens. Ich versuchte nun, das ebenfalls von Brühl[1]) an-

[1]) B. 26, 1, 284.

gegebene, zweite Verfahren zur Gewinnung der Orthoestercamphersäure anzuwenden in der Hoffnung, hiedurch eine bessere Ausbeute auf rascherem Wege zu erzielen.

Zu diesem Zwecke war es nötig, von Camphersäureanhydrid ($C_{10} H_{14} O_3$) auszugehen. Zu seiner Darstellung erhitzte ich die in einer tubulierten Retorte befindliche Säure allmählig zum Schmelzen und leitete einen langsamen Strom Kohlensäure hindurch, der das gebildete Wasser fortführte, ohne nennenswerte Mengen Anhydrids mitzunehmen. Sobald kein Wasser mehr abtropfte, wechselte ich die Vorlage und erhitzte bei großer Flamme unter beschleunigter Einleitung der Kohlensäure. Das Anhydrid ging dann, ohne viel zu sublimieren, in flüssigem Zustande über. Da es bei 208° bereits schmolz, während der Schmelzpunkt des reinen Anhydrids bei 216° lag, wurde es aus Chloroform umkristallisiert. Ich behandelte es mit wenig heißem Chloroform, worin es äußerst leicht in Lösung ging, während die mitgerissene Camphersäure zurückblieb. Zur vollständigen Reinigung wurde es ein zweites Mal aus heißem Alkohol umkristallisiert. Beim Erkalten dieser alkoholischen Lösung kristallisierte es in ganz prächtigen, drei Centim. langen Säulen aus, die nun auch den erforderlichen Schmelzpunkt von 216° besaßen. Die Ausbeute war eine nahezu theoretische, denn ich erhielt von 120 gr angewandter Säure 110 gr Anhydrid.

Diese Darstellungsmethode der Orthoestercamphersäure wurde in der Folge beibehalten, da damit auch noch der wichtige Vorteil verknüpft war, daß die aus diesem Anhydrid hergestellte Estersäure vollständig frei war von der isomeren Allosäure.

Zur weiteren Verarbeitung löste ich 15 gr meines Anhydrids in 110 cbcm absolutem Alkohol (Äthyl-) auf und gab durch den aufgesetzten Rückflußkühler rasch die einem Atom Natrium entsprechende Menge des Metalles zu. = 1,9 gr. Es resultierte schließlich eine klare, schwach bräunliche Flüssigkeit, die nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols im Kohlensäurestrom das Natriumsalz als eine

zerfließende, in Wasser ohne Rückstand lösliche Masse zurückläßt. Ich schüttelte diese Lösung mit Äther aus, um etwa vorhandenes Anhydrid wegzubringen, es zeigte sich aber, daß nur eine geringe Menge Anhydrid unverändert geblieben war. Mit verdünnter Schwefelsäure wurde aus der Natriumlösung die Orthoestersäure in Freiheit gesetzt und mit Benzin extrahiert. Durch Verdunstenlassen erhielt ich so eine bräunlich gefärbte, syrupförmige Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüssig war, dagegen beim Abkühlen fast vollständig erstarrte. Trotz Anwendung reinsten Natriums und farblosen Anhydrids hatte ich ein Braunwerden der Estersäure nicht verhindern können.

Aus 15 gr des Anhydrids erzielte ich so 18 gr Estersäure, theoretisch hätten 19 gr entstehen sollen. Die Ausbeute ist also eine vorzügliche, es hat diese Methode nur den einen Übelstand, daß verhältnismäßig kleine Mengen Anhydrids, höchstens etwa 50 gr auf einmal verarbeitet werden können.

Ich suchte deshalb diesen Übelstand bei der Darstellung der Estersäure in großen Mengen dadurch zu beseitigen, daß ich zuerst die berechnete Menge Natrium in Alkohol löste, und erst zu diesem, vorher filtrierten Alkoholat das Anhydrid zugab. Durch allmähliches Zugeben und fortwährendes Schütteln erreichte ich meinen Zweck viel früher und unter ganz geringem Alkoholverlust, die hiebei entstandene Estersäure war auch, da alle Unreinigkeiten des Natriums durch die Filtration beseitigt waren, von viel hellerer Farbe. Leider ließ sich eine weitere Reinigung derselben durch Destillation nicht durchführen, da sie sich hiebei in den neutralen Ester und das Anhydrid unter Verstopfung des Kühlrohres zersetzte; übrigens ein Verfahren, um den zur Darstellung der isomeren Allosäure nötigen neutralen Ester zu erhalten.

Darstellung des Esterkaliumsalzes I.

Ich verwandelte die so gewonnene Estersäure durch Neutralisation mit der berechneten Menge Kaliumkarbonats

unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade in das Esterkaliumsalz. Hiebei zeigte es sich indeß, daß ein geringer Teil des Reaktionsproduktes in Kaliumkarbonat unlöslich blieb, es mußte also noch Diester vorhanden sein. Um ihn zu entfernen, ätherte ich die ganze Lösung aus. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieb eine zähe, schmierige Masse vom Siedepunkt 280—283° C, womit die Anwesenheit von Diester bewiesen ist.

Die ausgeätherte Flüssigkeit, welche das Estersalz neben dem Dikaliumsalz der Camphersäure enthielt, wurde auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren eingedampft, wodurch eine Masse von honigartiger Konsistenz entstand. Zur Trennung des Estersalzes vom Dikaliumsalz ließ ich das Ganze über Nacht mit Alkohol unter Luftabschluß stehen, um am nächsten Morgen die alkoholische Lösung des Estersalzes vom ungelöst gebliebenen Dikaliumsalz abzufiltrieren. Durch Eindampfen des Filtrates im Kohlensäurestrom erhielt ich so das Esterkaliumsalz in reinem Zustande.

Aus 220 gr Estersäure, die zur Neutralisation 66 gr Kaliumkarbonat benötigten, erhielt ich schließlich nach Abzug von 22 gr Diester und 14 gr Dikaliumsalz 240 gr. Esterkaliumsalz; eine Ausbeute, die sehr gut genannt werden kann.

Für die Zwecke der Elektrolyse brachte ich das Estersalz in die gewöhnlich verwendete Konzentration 1,5 : 1 aqua, das sich bei früheren Versuchen als am günstigsten erwiesen hatte. Der Verwirklichung des allgemeinen Prinzips, möglichst konzentrierte Estersalzlösungen zu verwenden, setzt neben der nicht allzu großen Löslichkeit der Estersalze praktisch auch die Dickflüssigkeit der Lösung eine Grenze. Die Abscheidung des Esters und das Entweichen der Gase ist bei großen Konzentrationen des Elektrolyten erschwert, der Wärmeaustausch wird sehr verhindert.

Bei Herstellung meiner Estersalzlösung mußte ich eine Überschreitung der Wassermenge sorgfältig vermeiden, da sich sonst das Estersalz unter Abscheidung öliger Estersäure

zersetzte; daraus folgt, daß, die Estersäure selbst eine sehr schwache Säure ist.

Aus einem anderen Grunde noch war die Teilnahme des als Lösungsmittel verwendeten Wassers in grösseren Mengen auszuschließen, denn die hydrolytische Wirkung auf das Elektrolysenmaterial und die entstehenden Körper und das Verhalten des Wassers als eines Elektrolyten (Auftreten von OH-Jonen) konnten während des Prozesses Störungen hervorrufen. Der letzte Vorgang, abgesehen von der Alkoholbildung, hätte als Folgen die Regeneration der Säure an der Anode, und das Auftreten des sehr reaktionsfähigen elektrolytischen Sauerstoffs. Da die eben erwähnten Vorgänge Funktionen der Wasserkonzentration sind, lassen sie sich durch Anwendung von möglichst konzentrierten Salzlösungen im allgemeinen hintanhalten.

Die Estersäure, die dem Esterkaliumsalz I zu Grunde lag, wurde zwecks Analyse außerdem noch in freiem Zustande hergestellt. Ein kleiner Teil der Estersalzlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ausgefallene Estersäure mit Aether extrahiert. Es hinterblieb eine syrupförmige Masse, welche bei der Elementaranalyse folgende Resultate ergab:

0,2169 gr Substanz lieferten 0,4998 gr CO_2 und 0,1685 gr H_2O entsprechend 62,85% C und 8,69% H.

Die Theorie verlangt für $C_{12}H_{20}O_4$: 63,16% C und 8,77% H.

Damit ist die Säure als Orthoaethylestercamphersäure identifiziert.

Da im Verlaufe der Untersuchungen die Vermutung auftauchte, daß an Stelle der Äthylestersäure die Methylestersäure ($C_{11}H_{18}O_4$) sich günstiger verhalten könnte, wurde dieselbe gleichfalls auf dem geschilderten Wege dargestellt. Ich erhielt sie, aus heißem Wasser umkristallisiert, in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 75—77° C. Die Ausbeute war analog der bei der Äthylestersäure als sehr gut zu bezeichnen.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes I mit essigsaurem Kalium.

Ausführung der Elektrolyse.

Bei den ersten Elektrolysen bediente ich mich des bekannten Hoferschen Zersetzungsapparates.[1]) Dieser besteht aus zwei knieartig gebogenen Glasgefäßen, die mittelst einer in Metall gefaßten Gummidichtung durch zwei Schrauben so aufeinander gepreßt werden können, daß ihre beiden einander entsprechenden Öffnungen auf einander zu liegen kommen, und ein gas- und wasserdichter Verschluß gegen außen erzielt wird. Dabei wird noch ein Pergamentblättchen zwischen die Dichtungsringe gepreßt, wodurch zwar ein Vermischen der Lösungen beider Gefäße vermieden, dem Stromdurchgange aber kein Hindernis geboten wird. Die Gefäße besitzen am oberen Ende Zuführungsröhren für die Elektroden und Ableitungsröhren für sich entwickelnde Gase; an der Unterseite ist je ein Röhrchen für das Ablassen der Elektrodenflüssigkeit oder eventuell Zuleiten eines Gases angeschmolzen. Die nicht für die betreffende Untersuchung nötigen Röhrchen werden mit Gummistopfen bezw. Schlauch mit Quetschhahn dicht verschlossen. Die Elektroden sind aus Platin; die Kathode eine Scheibe aus Nickelblech, die Anode ein in wenigen Spiralen gewundener Platindraht, welcher bei kleiner eintauchender Oberfläche von 0,5—1 cm^2 bei Anwendung von 1—2 Amp. eine J_D (100) = 100—200 Amp. ergibt. Durch die kleine Anode wird also eine hohe Stromdichte erzielt, die die Anhäufung einer großen Menge entladener Anionen an der Anode veranlaßt; bei sorgfältiger Kühlung ist die Stromstärke bis 2,5 Amp. dauernd anwendbar und reicht vollkommen aus, um rasche Esterbildung zu erzielen. Ich verwendete Stromstärken von 2—2,5 Amp., wozu eine Batteriespannung von 20 Volt ausreichte. Bei meinen Untersuchungen war die Kathodenflüssigkeit eine 40%ige wässrige Lösung von reinstem, speziell chlorfreiem Kaliumkarbonat, durch welche zur Umsetzung des sich bei der Elektrolyse bildenden Ätzkalis ein schwacher Kohlensäurestrom —

[1]) B. 27, 461.

aus einem Thieleschen Kohlensäureapparat — geschickt wurde

Ein weiterer Vorteil des Hoferschen Apparates, welcher nicht zu unterschätzen ist, ist die Möglichkeit, die abziehenden Gase quantitativ aufzufangen und durch ihre Untersuchung eine ständige Kontrolle über den Prozeß zu haben. So gestattet die Menge des entwickelten Kohlendioxyds und dessen Verhältnis zu etwa auftretenden Kohlenwasserstoffen (Äthan etc.), annähernd das Fortschreiten der Esterbildung zu verfolgen; die Zahlen für Kohlenmonoxyd und Sauerstoff lassen Störungen im normalen Gang der Elektrolyse erkennen oder lassen ersehen, daß die Versuche, einen Ester unter den gegebenen Voraussetzungen zu erhalten, erfolglos bleiben usw. Deshalb wurde stets rechtzeitig das in einer Druckflasche gesammelte, luftfreie Gasgemisch nach Hempel analysiert.

Elektrolytische Versuche.

Elektrolyse von orthocampheräthylestersaurem Kali mit Kalium-Azetat.

Das Mischungsverhältnis zwischen Estersalz und essigsaurem Kalium wurde bei den einzelnen Versuchen variiert, um die günstigsten Umstände auszuprobieren. Beim ersten Versuch wurde das gewöhnlich angewandte Verhältnis: Estersalz: essigsaurem Kali = 1 : 3 benützt.

Die Anodenflüssigkeit bestand aus einer klaren, wässrigen Lösung von:

1 Mol Estersalz (1,5 : 1 aqua) und
3 Mole Kaliumazetat (1,5 : 1 aqua).

Das Kaliumazetat wurde durch Neutralisieren von Eisessig mit Kaliumkarbonat hergestellt, da das käufliche Azetat nicht unbedeutende, für die Elektrolyse schädliche Mengen von Chloriden und Sulfaten enthielt. Ein vollkommen trockenes Kaliumazetat konnte indes nie erzielt werden, es enthielt immer noch 20% Wasser, wie aus einem Versuch durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure festgestellt wurde.

Auf diesen Prozentgehalt an Azetat wurden alle Lösungen eingestellt.

Ich bevorzugte bei meinen Versuchen stets eine geringe alkalische Reaktion der Salzlösung.

1. Elektrolyse: i = 1 Amp.; Batteriespannung 20 Volt; Dauer 5 Stunden.

Angewendet: 13 gr Estersalz
14 gr Azetatlösung
8,6 gr Wasser.

Schon wenige Minuten nach Schliessung des Stromes trat eine Entmischung der Anodenflüssigkeit ein, es wurde deshalb die Elektrolyse unterbrochen und die Flüssigkeit herausgenommen. Es hatten sich zwei Schichten in der Flüssigkeit gebildet, eine obere braune mit dem Estersalz bezw. bereits gebildeten Ester und eine untere farblose, der Hauptsache nach Azetat enthaltend. Der äußerst intensive nicht unangenehme, campherartige Geruch des Elektrolyten bewies zur Genüge, dass Esterbildung bereits vor sich gegangen war.

Die vorher schwach alkalische Reaktion war jetzt in sauer umgeschlagen, ein Zeichen, dass freie Estersäure regeneriert worden war.

Eine Oxydation oder Zersetzung der Säure hat nicht stattgefunden, da, wie die Gasanalyse ergab, sich weder Sauerstoff noch Kohlenoxyd in grösserer Menge entwickelt hatten. Um die Estersäure wieder in das Kaliumsalz überzuführen, wurde tropfenweise Wasser unter kräftigem Schütteln zugegeben, allein es ließ sich dadurch eine Lösung nicht erreichen. Erst auf Zusatz einiger Tropfen einer Kaliumkarbonatlösung wurde eine Lösung erzielt; dadurch ist die Flüssigkeit etwas verdünnter geworden, als oben angegeben.

Die Elektrolyse wurde nun unter häufigem Durchblasen der Anodenflüssigkeit fortgesetzt; trotzdem ließ sich eine Entmischung des trübmilchigen Elektrolyten nicht verhindern. Ich unterbrach auch die Elektrolyse öfters, um durch Neu-

tralisation mit Pottasche die Entmischung hintanzuhalten. Aber alle diese Mittel hatten keinen Erfolg.

In der Erwartung, daß bei Anwesenheit von größeren Mengen Azetat diese unerfreulichen Erscheinungen ausbleiben könnten, änderte ich das molekulare Mischungsverhältnis ab und zwar von 1 : 3 auf 1 : 5 = Estersalz: Azetat.

2. Elektrolyse: i = 1,3 Amp., Dauer 3 Stunden.

Angewendet: 24 gr Estersalz
48 gr Azetatlösung
16 gr Wasser.

Nach Schliessung des Stromes blieb der Elektrolyt längere Zeit hindurch klar, eine Bildung von Ester war nicht zu bemerken; erst nach einiger Zeit, etwa einer Stunde, zeigten sich Streifen in der Flüssigkeit. Diese bildeten einen weißen Bodensatz, der ein häufiges Durchblasen notwendig machte. Dann trat wieder eine scharfe Trennung in zwei Schichten ein, von denen die obere sauer reagierte. Da aber in saurer Lösung komplizierte Vorgänge stattfinden, so unterbrach ich nach drei Stunden die Elektrolyse. Auch hier war eine Esterbildung in geringem Maße eingetreten; doch hatte die hier getroffene Abänderung keine merkliche Besserung in der Ausbeute zur Folge gehabt. Die Stromstärke sank bei mehreren derartigen Versuchen, wobei, wie immer Entmischung eintrat, bis auf 0,1 Amp.

Die dem Anodenraume entnommenen Gase wurden in den Hempelschen Pipetten analysiert; es ergaben sich folgende Resultate:

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	CO_2 %	O_2 %	CO %	Gasrest
$1^1/_2$ Stunden	65,2	2,0	2,1	30,9
$2^1/_2$ „	64,9	0,9	1,3	32,9

Es war also in der Hauptsache nur eine Elektrolyse des Kaliumazetats vor sich gegangen. Der weiße Bodensatz bestand aus Kaliumbikarbonat. Die Verbrennung des Gasrestes zeigte, daß er aus fast reinem Äthan bestand.

Ich stellte nun einen Parallelversuch an, in dem ich statt des Äthyl- das Methylesterkaliumsalz zu meinem Versuchen benützte, indessen ließ sich durch diese Abänderung ein Hintanhalten der Säureregeneration nicht erreichen. Auch hier war Esterbildung in geringem Maße vor sich gegangen, kenntlich an dem Auftreten des charakteristischen, campherähnlichen Geruches. Zum allergrößten Teile war die Estersäure regeneriert worden. Es lag also die Vermutung nahe, daß das Esterkaliumsalz durch die bei der Elektrolyse des Kaliumazetates entstehende Kohlensäure zerlegt und die schwache Estersäure zurückgebildet worden war. Auch zeigte die Gasanalyse viel zu wenig Kohlensäure, da die aus der Zerlegung des Kaliumazetates hervorgegangene zum allergrössten Teile von Kaliumhydroxyd als Kaliumbikarbonat aufgenommen wurde, das den Bodensatz bildete. Das noch unverbrauchte Estersalz wurde nach Entfernung der Estersäure vermittelst Ausäthern durch Eindampfen der Lösung wiedergewonnen.

Die starke Säureregeneration suchte ich durch Neutralisieren mit Kaliumkarbonat zu beheben. Zu diesem Zwecke führte ich durch das Gasableitungsrohr des Anodenraumes einen Faden ein und ließ daran ein mit Kaliumkarbonat gefülltes Mousselinsäckchen im oberen Teile der Flüssigkeit schwimmen. Es wurden einige Elektrolysen auf diese Weise durchgeführt, allein die erwartete Wirkung des Kaliumkarbonats blieb aus; in der Kälte war eine sofortige Neutralisation unter den herrschenden Konzentrationsverhältnissen nicht zu erreichen. Die weitere Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den vorhergehenden Elektrolysen.

3. Elektrolyse: i = 2 Amp.; Dauer 6 Stunden.

Die Gasanalyse ergab:

CO_2: 74 %
O_2: 1,4 %
CO: 0,4 %
C_2H_6: 13,2 %
Gasrest: 10,6 %

Dieser Versuch führte außerdem zu dem großen Übelstand, daß sich Kaliumkarbonat löste und auf dem Boden des Elektrolysengefäßes wieder in Form eines festhaftenden Bodensatzes ausfiel, der die Durchmischung des Elektrolyten durch Blasen unmöglich machte. Im Gegensatz zu den Versuchen ohne Neutralisation war die Bildung größerer Mengen eines öligen Produktes zu konstatieren, doch war die Ausbeute eine zu geringe, um nach diesem Verfahren weiter arbeiten zu können.

Die Versuchsanordnung wurde vollständig abgeändert, insoferne als jetzt ohne Diaphragma die Elektrolyse durchgeführt wurde.

Als Apparat benützte ich einen Glaszylinder, worin als Kathode ein zylinderförmig aufgerolltes Nickelblech von etwa $^2/_3$ der Höhe des Gefäßes und als Anode die Platinspirale von 1 cm² Oberfläche sich befand. Die Mischung von Esterkaliumsalz und Kaliumazetat stellte ich ebenfalls im Verhältnis 1 : 5 her; es wurde hievon so viel eingefüllt, daß die Flüssigkeit über dem oberen Rand der Nickelkathode herausragte. Diese Vorsichtsmaßregel ist nötig, um eine Verseifung des evtl. gebildeten Esters durch das an der Kathode entstehende Ätzkali zu verhindern.

Eine unangenehme Begleiterscheinung dieser Arbeitsweise ist die, daß durch den am negativen Pol entwickelten Wasserstoff unter Umständen reduzierende Wirkungen auf das Elektrolysenprodukt eintreten können. Diese Befürchtung erwies sich indessen bei der Art der hier vorliegenden Produkte als grundlos.

Da eine starke Wärmeentwicklung zu erwarten war, wurde unter möglichst kräftiger Kühlung gearbeitet. Den Verschluß des Apparates bewirkte ein dreifach durchbohrter Gummistopfen.

4. Elektrolyse: i = 2 Amp.; Dauer 4 Stunden 35 Min.

Bei Einschalten des Stromes schwankte der Amperemeterzeiger beträchtlich, erst nach einiger Zeit trat ein

stetiges Ansteigen der Stromstärke bis auf 2,5 Amp. unter sehr lebhafter Gasentwicklung ein.

Angewandt: 15 gr Estersalz
27 gr Azetat
28 gr Wasser.

Die nach 45 Minuten aufgefangenen Gase hatten folgende Zusammensetzung:

CO_2: 31,0 %
O_2: 0,4 %
CO: —
H_2: 44,0 %
C_2H_6: 18,8 %
Gasrest: 5,8 %.

Bereits nach einer Stunde Stromdurchgang konnte ich einen intensiven, campherähnlichen Geruch wahrnehmen und außerdem die Abscheidung von kleinen gelblichen Öltröpfchen, die sich auf der Oberfläche des schwach gelb gefärbten Elektrolyten sammelten. Die sich reichlich entwickelnden Gase brachten das Öl rasch an die Oberfläche und entzogen es so der Stromwirkung. Nach längerer Dauer der Elektrolyse bildete sich ein weißer Bodensatz, der wie bei der vorigen Elektrolyse aus Kaliumbikarbonat bestand. Die aus dem Estersalze sowie Azetat abgespaltene Kohlensäure reagiert also mit dem gebildeten Kaliumhydroxyd; es ist deshalb auf die aus der Gasanalyse sich ergebenden Mengen für Kohlensäure kein Gewicht zu legen.

Trotz strengster Kühlung hatte sich der Elektrolyt doch ziemlich stark erwärmt. Da durch Erhöhung der Temperatur aber leicht stärkere Verseifung des Estersalzes eintreten kann wurde bei späteren Versuchen ein anderer viel besser kühlbarer Apparat verwendet. Er bestand aus einem aus Kupfer hergestellten Zylinder mit doppelter Wandung, durch welche ein rasch fließender Wasserstrom hindurchgeschickt wurde. Es ließ sich auf diese Weise leicht eine genügende Kühlung erreichen. Allein einen schwerwiegenden Nachteil hatte diese Abänderung doch,

insoferne als das Gefäß selbst dem Angriff der entstehenden Alkalilauge und der organischen Körper nicht widerstand und auf solche Weise grüne Kupferverbindungen in das Elektrolysenprodukt gelangten.

Nach über vierstündiger Dauer der Elektrolyse hatte sich an der Oberfläche eine erhebliche Menge eines schwach gelb grün (Kupfer) gefärbten Öles abgeschieden. Die Lösung reagierte stark alkalisch; ich unterbrach den Strom und trennte den Ester von der Anodenflüssigkeit im Scheidetrichter; die erhaltene Restflüssigkeit ätherte ich nochmals aus und bewahrte den ätherischen Extrakt vorläufig getrennt von der Hauptmenge des Esters auf.

Der gebildete Ester ist im Rohzustande ein leichtflüssiges Öl, riecht angenehm, ursprünglich wenigstens und reagiert neutral. Es ist also durch die Elektrolyse ohne Diaphragma Abscheidung regenerierter Estersäure verhindert worden. Die Ausbeute an Elektrolysenprodukt entsprach einigermaßen dem angewandten Estersalz, es wurden daher noch eine Anzahl weiterer Elektrolysen zur Vermehrung der Elektrolysenprodukte unternommen. Bei diesen Versuchen wurden, abgesehen von Stromstärke und Elektrolysendauer nun die Mischungsverhältnisse zwischen Azetat und Estersalz geändert.

1 Mol Orthocampheräthylesterkaliumsalz mit 5 Mole Azetat.

5. Elektrolyse: i = 2 Amp.; Dauer 5 Stunden.

Angewendet: 17 gr Estersalz
48 gr Kaliumazetat } = 100 cm³
43 gr Wasser

Ausbeute: 14 gr — entsprechend 90 % (zersetztem Esterkaliumsalz).

Die Gasanalyse ergab:

	nach 15 Minuten	1¼ Stunden
CO_2:	28,0 %	29,4 %
O_2:	0,6 %	0,4 %

	nach 15 Minuten	$1^1/_4$ Stunden
CO:	—	0,4 %
H_2:	57,0 %	54,4 %
C_2H_6:	—	—
Gasrest:	14,4 %	15,4 %

6. Elektrolyse: i = 2 Amp.; Dauer 6 Stunden.

Angewandt: 26 gr Estersalz, 72 gr Kaliumazetat, 65 gr Wasser } = 150 cm^3

Ausbeute: 14 gr entsprechend 86 %. Die Gasanalyse ergab nach 4 Stunden:

CO_2:	2,4 %
O_2:	0,5 %
CO:	0,4 %
H_2:	63,2 %
C_2H_6:	32,5 %
Gasrest:	1,5 %

Nach diesen beiden Elektrolysen erhöhte ich die Menge des essigsauren Kaliums entsprechend einem Molekularverhältnis 1 : 10, um eventuell noch bessere Ausbeute zu erhalten.

7. Elektrolyse: i = 1,5 Amp., nach einer Stunde i = 1 Amp.; Dauer $3^3/_4$ Stunden.

Angewandt: 16 gr Estersalz, 90 gr Kaliumazetat, 70 gr Wasser } = 150 cm^3

Ausbeute: 7 gr entsprechend 44 %. Die Gasanalyse ergab nach $2^1/_2$ Stunden:

CO_2:	2,4 %
O_2:	1,0 %
CO:	—
H_2:	70,2 %
C_2H_6:	—
Gasrest:	26,4 %

8. Elektrolyse: i = 3,5 Amp.; Dauer 5 Stunden.

Angewandt: 16 gr Estersalz
90 gr Kaliumazetat } = 150 cm³
70 gr Wasser

Ausbeute: 13 gr entsprechend 81 %. Die Gasanalyse ergab nach 5 Stunden:

CO_2:	0,8 %
O_2:	1,0 %
CO:	1,2 %
H_2:	78,8 %
C_2H_6:	—
Gasrest:	18,2 %

9. Elektrolyse: i = 2 Amp.; Dauer 3¼ Stunden.

Angewandt: 10 gr Estersalz
60 gr Kaliumazetat } = 100 cm³
46 gr Wasser

Ausbeute: 5,5 gr entsprechend 55 %.

10. Elektrolyse: i = 2 Amp.; Dauer 3¼ Stunden.

Angewandt: 16 gr Estersalz
90 gr Kaliumazetat } = 150 cm³
70 gr Wasser

Ausbeute: 7 gr entsprechend 44 %.

11. Elektrolyse: i = 2 Amp.; Dauer 6¼ Stunden.

Angewandt: 10 gr Estersalz
60 gr Kaliumazetat } = 100 cm³
46 gr Wasser

Ausbeute: 9,5 gr entsprechend 95 %.

12. Elektrolyse: i = 2 Amp.; Dauer 6¼ Stunden.

Angewandt: 10 gr Estersalz
60 gr Kaliumazetat } = 100 cm³
46 gr Wasser

Ausbeute: 6 gr. entsprechend 60 %.

Als Produkt dieser und einer Reihe weiterer Elektrolysen lagen schließlich 125 gr. Ester vor, einschließlich der durch Elektrolyse der Restflüssigkeiten erhaltenen Mengen. Das Ergebnis ist ungleich günstiger als das von Walker[1]) erzielte. Bei Elektrolyse der Restflüssigkeiten, die natürlich schon ziemlich stark erschöpft waren, machte ich die Beobachtung, daß bei zunehmender Verarmung an zersetzbarem Esterkaliumsalz die Stromstärke langsam sinkt, sodaß es nötig war, die äußere Spannung auf 30 Volt zu erhöhen, damit die Stromstärke auf 2 Amp. gehalten werden konnte.

Es erwies sich am zweckmäßigsten die Elektrolysen 6 Stunden lang mit der Stromstärke 2 Amp. bei guter Kühlung durchzuführen; das Mischungsverhältnis 1 : 10 war insoferne praktischer, weil hierbei die Temperatur des Elektrolyten bei weitem nicht so hoch kam, als beim Verhältnis 1 : 5. Doch war auch unter dieser Bedingung noch sehr stark zu kühlen, um die Temperatur nicht höher als 15 bis 16° C werden zu lassen.

Wie die einzelnen angegebenen Elektrolysenresultate zeigen, war die Ausbeute unter Anwendung der gleichen Mengen der Salze und Einhaltung derselben Bedingungen bei den einzelnen Elektrolysen doch ziemlich unregelmäßig; ein Grund dafür wurde allerdings nicht gefunden.

Aus den Gasanalysen geht hervor, daß Sauerstoff und Kohlenoxyd nur in geringer Menge (O_2 = 0,6 % und CO = 0,7 % als Mittelwerte) entstehen. Hand in Hand mit dem, durch Bildung von Kaliumbikarbonat veranlaßten kleinerwerdenden Prozentsatz an Kohlendioxyd, geht ein Ansteigen des Gehaltes an Wasserstoff. Die Verbrennung des Gasrestes zeigte, daß er in allen Fällen aus fast reinem Äthan bestand.

Aus dem Ergebnis der Gasanalysen ist also ersichtlich, daß nach längerer Dauer der Elektrolyse, 4—5 Stunden, im wesentlichen nur noch Azetatzersetzung (32,5 % C_2H_6) zu erfolgen erscheint.

[1]) Journal of the Chemical Society 1893 Bd. 63, p. 495.

Zum Schlusse wurde der von den Elektrolysen verbliebene Elektrolyt auf unveränderte Estersäure untersucht. Die von allen Elektrolysen verbliebenen Restflüssigkeiten wurden vereinigt und mit Salzsäure bis zur starken Tropäolinreaktion angesäuert. Hiebei ging die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung über rosa schließlich in dunkelrot über. Dieser Farbenumschlag dürfte wohl davon herrühren, daß in der Lösung befindliche, leicht zersetzbare Elektrolysenprodukte von der Salzsäure angegriffen wurden. Das sich ausscheidende Öl wurde mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine erhebliche Menge eines braun gefärbten Öles, welches hauptsächlich Estersäure in unreinem Zustande enthielt. Diese Säure, wurde wie bereits früher angedeutet, zur Darstellung des Diesters benutzt.

Untersuchung des durch die Elektrolyse entstandenen Esters.

Nach obigen Feststellungen wurden nun zuerst einige Vorversuche unternommen, um Aufschluß über die günstigste Verarbeitungsweise des Rohesters zu erhalten.

Das nächstliegende war die direkte Verseifung des Öles: der Rohester, welcher sich leicht im Alkohol löst, wurde mit überschüssigem (3fachen Menge) alkoholischen Kali (8,6 gr KOH in 100 cm^3) 5 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Schon beim Zusammengeben der alkoholischen Kalilauge mit dem Ester ließ sich eine geringe Verharzung durch eine Bräunung der Lösung erkennen, doch fand dieselbe nur in geringem Maße statt. Aus der erhaltenen Lösung schieden sich harzartige Körper ab. Das Ende der Verseifung wurde durch Zusatz von Wasser ermittelt; da hiebei keine Öltropfen mehr auftraten, so war die Verseifung vollständig. Nach Vertreiben des Alkohols im Kohlensäurestrom und Ausschütteln des im Wasser löslichen Rückstandes mit Äther, um etwa doch unverseift gebliebenen Ester zu entfernen, erhielt ich die wasserlöslichen Kalisalze der betreffenden Säuren. Die

wässrige Lösung zeigt die für ungesättigte Säuren sehr charakteristische Reaktion mit natriumkarbonathaltiger Permanganatlösung (Baeyers Reagenz). Säuert man die dunkelbraun gefärbte Salzlösung mit Salzsäure bis zur Tropäolinreaktion an, so erhält man eine milchiggelbe Trübung, durch Öltröpfchen hervorgerufen, die sich bald an der Oberfläche sammeln. Es sind dies die freien Säuren im unreinen Zustande. Ich schüttelte mit Äther aus und ließ denselben abdunsten — es hinterblieb ein dickes, braungefärbtes Öl, das trotz der Behandlung des verseiften Produktes mit Äther noch den typischen Geruch des Esters besaß.

Da die Säure auch nach längerem Stehen im Exsikkator und öfterem Umrühren mit einem scharf kantigen Gegenstand keine Neigung zum Kristallisieren zeigte und außerdem durch Lösungsmittel keine Trennung möglich war, machte ich einen Versuch, die noch sehr unreinen Säuren durch wiederholtes Lösen in Alkali und Ausfällen zu reinigen. Dieser scheiterte aber daran, daß die verunreinigenden, harzigen Anteile immer mitgerissen wurden.

Ich versuchte nun durch Herstellung verschiedener anderer Salze kristallisierende Produkte zu erhalten; dabei erhoffte ich gleichzeitig durch fraktionierte Fällung die harzigen Bestandteile, die vielleicht eine Kristallisation verhindern, entfernen zu können.

Ich stellte mir zu diesem Zwecke das Kaliumsalz der Säure her durch Neutralisieren mit einer Kaliumkarbonatlösung, dampfte die Lösung zur Trockne ein und behandelte den Rückstand mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler. Bis auf eine geringe Menge einer weißen Substanz, die sich als Kaliumkarbonat erwies, trat Lösung zu einer braunen, klaren Flüssigkeit ein. Es wurde abfiltriert, der Alkohol im Kohlensäurestrom verjagt und die hinterbleibende gelbe Masse in Wasser gelöst.

Ich behandelte nun einen Teil der Lösung des Kaliumsalzes tropfenweise mit Bleiazetat, hiebei fiel aber mit den verunreinigenden Harzen auch gleichzeitig das Bleisalz aus. Ich gab vorsichtig so viel Bleiazetat hinzu, bis die über

dem Niederschag stehende Flüssigkeit fast vollkommen farblos war. Darauf filtrierte ich den Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzte, ab und versetzte einen Teil abermals mit Bleiazetat. Es entstand jedoch selbst bei einem Überschuß von Bleiazetat kein Niederschlag mehr. Darauf wurde die Hauptmenge des Filtrates mit Salzsäure angesäuert, um noch vorhandene Säure zu gewinnen. Es zeigte sich jedoch, daß die gesamte Säure gleichzeitig mit dem Harze ausgefallen war, da selbst durch Ausäthern des sauren Filtrates keine Spur mehr erhalten werden konnte. Der oben erwähnte Niederschlag war gelblich gefärbt und völlig unlöslich in kaltem und heißem Wasser.

Ebenso wenig konnte ich mit Kupfernitrat oder Bariumchlorid eine Reinigung der Säuren durchführen, da die hier entstandenen Niederschläge ebenfalls in Wasser unlöslich waren. Als sehr zweckmäßig erwies sich dagegen die Reinigung dieser Substanzen durch Cadmiumnitratlösung (10 gr Cadmiumnitrat in 100 cm^3), eine Methode, die sich auch bei den Untersuchungen von Stumpf bewährt hatte (Seite 54 s. Diss.).

Die Behandlung der Kaliumsalzlösung wurde folgendermaßen vorgenommen: Ich fügte immer wenige cm^3 der Cadmiumlösung zu meinem stark verdünnten Kaliumsalze, schüttelte kräftig, ließ absitzen und filtrierte dann durch einen Goochtiegel mit gehärtetem Filter. Dabei konnte ich beobachten, daß die Niederschläge immer heller wurden und im selben Maße auch leichter filtrierten, während die klebrigen Massen anfangs kaum durchzusaugen waren. Diese fraktionierte Fällung wurde so lange fortgesetzt, bis in der Kälte auf Zusatz von Cadmiumlösung nichts mehr ausfiel; ich erhitzte alsdann die schon bedeutend heller gewordene Flüssigkeit und erzielte dadurch eine erneute Ausscheidung. Nachdem auch bei dieser Abänderung trotz Zusatzes einer größeren Menge Cadmiumnitrats kein Niederschlag mehr ausfiel, säuerte ich das fast farblose Filtrat mit Schwefelsäure an, worauf sich ein helles Öl abschied, das leicht in Äther ging und nach dem Verdunsten als hellgelbes ziemlich dünnflüssiges Öl zurückblieb.

Die erhaltenen Niederschläge waren fast vollkommen in Äther löslich, ein Beweis, daß harzige Produkte vorhanden waren; das in Äther Unlösliche erwies sich als bei der Fällung mitgerissenes Cadmiumsalz. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten eine sehr dicke, schwarzbraune, unerquickliche Masse.

Ich versuchte nun die erhaltene Säure in den festen Zustand überzuführen, es gelang mir das aber weder durch Stehenlassen im Vakuum noch durch häufiges Umrühren mit einem scharfkantigen Gegenstand.

Da bei dieser Reinigungsmethode durch Ausfällen mit Kadmiumlösung sehr viel an Material verloren ging, so suchte ich bei Verarbeitung der Hauptmenge des Esters durch Wasserdampf- und Vakuumdestillation zu einem reineren Endprodukte zu gelangen und gleichzeitig während dieser Operationen eine Scheidung in die verschiedenen Körper zu erzielen.

Es standen mir zur Durchführung des Hauptversuches 100 gr Ester zur Verfügung.

Ehe ich auf die Verarbeitung dieser Estermenge näher eingehe, möchte ich nicht verfehlen, besonders zu erwähnen, daß bei der Verarbeitung des Esterproduktes ein äußerst unangenehmer Geruch auftrat, der sich gerade beim wiederholten Fraktionieren ganz unliebsam bemerkbar machte. Während der Elektrolyse reißen die in die Luft entweichenden Gase Anteile des ungesättigten Esters mit, deren Geruch vorerst durchaus nicht unangenehm ist. Aber wenn die Dämpfe verdünnt und zerstreut werden, ist ihr Geruch, der sehr an Schnupftabak erinnert, äußerst aufdringlich und hängt sich für Wochen und Monate in die Kleider, Haare etc. und ganz besonders an Ledergegenstände, die ihnen ausgesetzt sind. Ein wirklich brauchbares Mittel, den Geruch rasch daraus zu vertreiben, habe ich nicht finden können. Da auch im Laboratorium der unangenehme Geruch sehr belästigend war, so versuchte ich durch Erzeugung von Ozon eine Zerstörung der Esterdämpfe herbeizuführen. Während des Ganges des Ozonapparates konnte der üble Geruch in

der Tat nicht mehr beobachtet werden, doch war er kurze Zeit nach Unterbrechung der Ozonisierung wieder in ursprünglicher Weise vorhanden.

Der Ester besaß ferner noch die Eigenschaft, daß er, auf empfindliche Hautstellen gebracht, auf denselben Jucken und Rötung der Haut hervorrief.

Ich ging nun daran, mit einer kleinen Menge des Produktes die Verarbeitung desselben auszuprobieren. Um eventuell vorhandene Estersäure zu entfernen, schüttelte ich sehr sorgfältig mit einer Kaliumdicarbonatlösung und dann mit einer Kaliumcarbonatlösung durch; es trat eine, wenn auch nur schwache Kohlendioxydentwicklung ein; durch wiederholtes Waschen mit Wasser entfernte ich noch anhängende Kaliumsalze wieder. Der neutrale Ester war hellgelb geworden und hatte sich durch diese Operationen etwas getrübt.

Da die bisherigen Versuche noch keine vollkommen geeignete Verarbeitungsmethode ergeben haben, versuchte ich diesmal durch Wasserdampfdestillation eine Trennung herbeizuführen. Dabei ging ein anfänglich farbloses später schwach grünes, klares, charakteristisch riechendes Öl über, das sich unter dem Wasser in großen Kugeln ansammelte. Nachdem etwa 3 Liter Destillat übergegangen waren, schien nichts Flüchtiges mehr vorhanden zu sein. Im Destillierkolben blieb eine dicke, braune, zähe Harzmasse zurück neben einer gelbbraungefärbten, trüben, wässrigen Flüssigkeit. Durch Ausäthern erhielt ich aus den Wasserdampfdestillat eine große Menge hellen Öles (I) aus dem Rückstande wenig dickflüssiges, braunes Öl (II) von schwächerem Geruche.

Es war also auf diese Weise gelungen, das Elektrolysenprodukt noch in gesonderte Anteile zu spalten. Deshalb unterwarf ich auch die Hauptmenge des Esters derselben Behandlung. Sie wurde mit Bikarbonat ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und — nach Hinzufügen von Öl I — mit Wasserdampf destilliert.

Das übergehende, fast farblose Öl war zunächst leichter als Wasser und bildete daher auf diesem eine zu-

sammenhängende Schicht. Die später übergehenden Anteile schienen aber schwerer zu werden, weswegen ich die Vorlage wechselte. Tatsächlich setzte sich jetzt der Ester in schwach gelb grünen Kugeln ab, die zwar noch in der Flüssigkeit schwammen, jedoch dem Boden des Gefäßes sehr nahe kamen. Das spezifische Gewicht des Esters ist also nur um weniges höher als das des Wassers. Es wurden über 4 Liter Destillat gesammelt, ehe die Flüssigkeit frei von öligen Anteilen überging. Durch Ausäthern wurde der Ester vom Wasser getrennt und ich erhielt so:

I. 52 gr klaren, schwach gelb-grünen Esters mit charakteristischem Geruch — leichter als Wasser (Ester A I).

II. 26 gr etwas dunkleren Öles — schwerer als Wasser (Ester A II).

Durch dieselbe Behandlung bekam ich aus dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Rückstande:

III. 8 gr klares, schwächer riechendes, braunes, dickflüssiges Öl — schwerer als Wasser (Ester B).

Ester A sowohl als Ester B reduzieren nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilauge eine natriumkarbonathaltige Permanganatlösung momentan.

Ich ließ nun Ester A über geglühtem Magnesiumsulfat längere Zeit stehen, extrahierte ihn dann mit absolutem Äther und unterwarf ihn der fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck unter Zuhilfenahme von Wasserstoff, den ich durch eine äußerst fein ausgezogene Kapillare einströmen ließ. Es hatte dies den Grund zu verhüten, daß beim Einsaugenlassen von Luft eine teilweise Oxydation der Esterprodukte einträte.

Ich erhielt folgende Destillate:

Aus Ester A I:

1. Bei einem Druck von 12 mm destillierte von 50° bis 92° eine geringe Menge einer hellgelben, wässrigen Flüssigkeit über. (Ausbeute: 6 gr).
2. Von 92—94° ging bei 11 mm Druck die Hauptmenge

eines leichtbeweglichen, gelbgrünen charakteristisch riechenden Öles über. (Ausbeute: 30 gr).

3. Von 95—163° erhält man ein dickliches Öl, etwas dunkler als 1 und 2. (Ausbeute: 11 gr).
4. Über 163° destillierte nichts mehr über, als Rückstand blieb eine braune Schmiere. (Ausbeute: 2 gr).

Aus Ester AII:

1. Bei einem Druck von 11 mm, der während der ganzen Versuchsdauer sich nicht änderte, ging bis 94° sehr wenig einer wässrigen, schwachriechenden Flüssigkeit über.
2. Von 94—95° wurde etwa die Hälfte des Esters erhalten, eine leicht bewegliche, gelb grüne Flüssigkeit.
3. Von 95—160° destillierte ohne markanten Siedepunkt ca. $^1/_3$ der angewandten Flüssigkeit über, ein dunkler gefärbtes Öl.
4. Über 162° trat Zersetzung ein, weshalb die Destillation unterbrochen wurde. Im Fraktionierkölbchen bleibt ein brauner, fast theeriger Rückstand.

Es zeigte sich also bei der Destillation, daß die Destillate von Ester AI und AII bei ungefähr gleichen Siedepunkten übergehen; ich vereinigte deshalb die entsprechenden Fraktionen, um die Anzahl derselben zu verringern. Die Erscheinung daß die zuerst übergehenden Öltropfen auf dem Wasser noch schwammen, ist jedenfalls auf den dem Ester zähe anhaftenden Äther zurückzuführen, der natürlich zugleich mit den ersten Tropfen überging.

Untersuchung der Fraktion 2.

(92°—94° bei 12 mm Druck.)

Der Ester zeigte den schon früher angegebenen, intensiven terpentinölähnlichen Geruch, aber keinerlei Neigung zur Kristallisation. Die übrigen Fraktionen haben einen etwas weniger ausgeprägten angenehmen Geruch.

Die Tatsache nun, daß fast die ganze Fraktion II zwischen 92° und 94° bei 12 mm Druck überging, ließ die

Erwartung zu, durch abermalige Fraktionierung dieses Anteiles ein reineres Produkt zu gewinnen. Da nun durch die Destillation im Vakuum die Differenz der Siedepunkte sich verringert, so destillierte ich bei gewöhnlichem Druck und erzielte dadurch einen wesentlichen Fortschritt in der Reinigung, indem außer einem geringen Vorlauf und Rückstand die Hauptmenge (40 gr) ohne Zersetzung glatt bei 202° überging.

Ich vereinigte nun auch die Destillate 1 und 3 von Ester A und führte eine Fraktionierung bei gewöhnlichem Drucke durch; ich erhielt aber hier keine scharfen Siedepunkte und mußte mich schließlich mit folgenden Fraktionen begnügen:

I. bis 200° geringe Menge eines Vorlaufes.
II. bei 200° Hauptmenge.
III. von 204° bis 245° ca. $^1/_3$ des Esters (schon schwach braun).

Ueber 255° trat Zersetzung unter Braunwerden ein; das Thermometer stieg von 205° an ganz langsam, ohne einen deutlichen Haltepunkt zu zeigen. Aus den über 160° bezw. 255° anfallenden, braunen Schmieren konnte ich kein reineres Produkt isolieren, — es haben wahrscheinlich bei der Vakuumfraktionierung weitgehende Zersetzungen unter Bildung harziger Körper stattgefunden.

Da ich von dem bei 202° übergehenden Teile annehmen konnte, daß er rein sei, führte ich einige Verbrennungen mit demselben aus:

	gefunden		entsprechend	
Substanz (gr)	CO_2 (gr)	H_2O (gr)	C %	H %
0,1213	0,3302	0,1052	72,0	9,7
0,2175	0,5734	0,1857	71,9	9,75

Die Berechnung der empirischen Formel aus diesen beiden Analysen ergibt die folgende Zusammensetzung: $C_{10,5}H_{17,5}O_2$ und $C_{10,4}H_{17,6}O_2$. Als solcher Körper kann unter den Umständen der Elektrolyse nur in Betracht kommen der

Äthylester der Campholytischen Säure: $C_8H_{13}COOC_2H_5$ = $C_{11}H_{18}O_2$.

Es handelte sich infolge dessen darum, nachzuweisen, ob bei der Einwirkung von Alkoholischem Kali daraus Campholytische Säure entsteht, bezw. deren Kaliumsalz. Ich mußte darnach trachten, die gewonnene Säure in eine kristallisierte Form überzuführen. Die Verseifung wurde mit einem Teile der Fraktion II des Esters A mit äthylalkoholischem Kali durch 5stündiges Erhitzen mit der berechneten Menge Kali am Rückflußkühler vorgenommen. Nach $1^1/_2$ Stunden schied sich eine kleine Menge eines unlöslichen Salzes ab, welches durch das weitere Kochen aber wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Die gewöhnlich zur Verseifung verwendete alkoholische Kalilauge ist in den seltensten Fällen so haltbar, daß damit längere Zeit Verseifungen ausgeführt werden können. Sie färbt sich vielfach schon gleich nach der Herstellung gelb und wird bei längerem Aufbewahren dann braun, so daß das Verseifungsprodukt nicht nur stark gefärbt wird, sondern auch Verunreinigungen in dasselbe gelangen. Ich habe viele Versuche gemacht, eine sich nicht färbende haltbare, alkoholische Kalilauge herzustellen.

Weder durch Anwendung von Methylalkohol an Stelle von Äthylalkohol, wie es Pohl[1]) vorschlägt, noch durch umständliches Entfernen des etwa vorhandenen Aldehyds durch Ausschütteln mit Natriumbisulfitlösung, noch durch erstmaliges Lösen des Ätzkali in einer geringen Menge Wassers, wie es Rupp und Lehmann[2]) vorschlagen, konnte ich eine länger als 3 Tage farblos bleibende Lösung erzielen. Dagegen ergab sich, daß die Ursache des Braunwerdens einzig und allein an der Beschaffenheit des Ätzkalis liegt. Ich verwendete schließlich Ätzkali Ia von Merck (in Brocken), je 10 gr auf 100 cm^3 96 % Alkohol und ließ die Lösung über Nacht stehen, damit auf diese Weise das vorhandene Kalium-

[1]) Dr. Ing.-Dissertation, München 1911.

[2]) Chemisches Zentralblatt 1900. I, 686.

karbonat sich absetzt und von der Lösung durch Filtrieren gereinigt werden kann. Die so erhaltene alkoholische Kalilauge war vollkommen beständig und färbte sich nicht.

Die alkoholische, alkalische Lösung des Verseifungsproduktes wurde zweimal ausgeäthert, nachdem zuvor der Alkohol im Kohlensäurestrome abgedampft war. Ich erhielt dadurch noch eine reichliche Menge unverseiften Esters zurück. Der wässerige alkalische Teil wurde hernach in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft; das zurückbleibende braune Kaliumsalz der Säure, sowie der beim Verseifen entstandene weiße Niederschlag des Kaliumsalzes der Säure lösten sich in Wasser klar auf. Aus dieser Lösung fällte Salzsäure, bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier zugesetzt, eine bräunliche, ölige Säure. Diese geht leicht in Äther, der wieder nach dem Verdunsten ein dickes, braunes, klares Öl lieferte, das auch nach längerem Stehen keinerlei Neigung zum Erstarren zeigte.

Da es nicht ausgeschlossen war, daß hochmolekulare Verbindungen, vielleicht auch Oxylkörper, als Elektrolysenprodukte entstanden waren, wollte ich vor allem die Verseifung mit Ätzkali umgehen, durch die sehr leicht Veränderungen in den Molekülen selbst hervorgerufen werden könnten. Ich versuchte daher den anderen Teil der Fraktion 2 des Esters A zum Vergleiche mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure zu verseifen, indem ich zehn Stunden lang am Rückflußkühler unter Einleitung von Chlorwasserstoffsäure erhitzte. Wegen der zu erwartenden Flüchtigkeit der Säure mußte ich den Rückflußkühler anwenden. Es war zuletzt eine braunschwarze, dicke Ölkugel in der trüben gelblichen Flüssigkeit entstanden; beim Erkalten überzog sich die Oberfläche der Lösung mit einer halbfesten, strahlenförmig abgeteilten Kruste. Ich filtrierte diese ab und ätherte das Filtrat aus; nach Verjagen des Äthers blieb mir ein Öl vom Geruche des ursprünglichen Esters; es war also trotz langer Dauer die Verseifung nicht vollständig gewesen.

Nun versetzte ich die braune Masse mit Natronlauge, es trat hiebei unter Zurücklassung eines schwarzen Rück-

standes Lösung ein; nach dem Abfiltrieren ätherte ich das Filtrat aus. Beim Abdunsten des Äthers blieben nur wenige Tropfen des Esters zurück. In der ausgeätherten Flüssigkeit fällt Salzsäure, bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier zugesetzt, eine schwach gefärbte kristallinisch erscheinende Masse, die sich nun ihrerseits in Äther mit gelber Farbe löste. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine noch etwas schmierige, gelbe Substanz mit viel fester Ausscheidung, die unter dem Mikroskop als kristallinisch zu erkennen ist. Ich strich die halbfeste Masse auf Ton ab und erhielt nun eine immer noch nach Ester riechende hellgelbe Säure, die zwischen 116° und 118° schmolz. Der Tonteller wurde zerschlagen und abermals mit Äther extrahiert — ich erzielte so wieder ein gelbliches Öl, das aber auch in einer Kältemischung flüssig blieb und nur einzelne, kleine Kriställchen abschied.

Aus dem bei der Behandlung mit Natriumhydroxyd ungelöst gebliebenen Teil ließ sich kein reineres Produkt erzielen; jedenfalls war hier durch die Einwirkung der Salzsäure eine weitgehende Zersetzung aufgetreten.

Es ist also ein großer Unterschied zu konstatieren, ob ich die Fraktion 2 des Esters A mit Ätzkali oder mit Salzsäure verseife; auch durch verlängerte Einwirkung konnte ich mit Hilfe von Ätzkali keine Spur eines festen Körpers erhalten. Von großem Interesse erschien es mir, den festen Körper genauer kennen zu lernen; zu diesem Zwecke mußte ich ihn, um eventuell eine Verbrennung machen zu können, vorher reinigen.

Die bei der Verseifung des Esters mit Salzsäure und alkoholischem Kali beobachteten widersprechenden Resultate sind nicht ohne weiteres erklärlich.

Es ist die Annahme möglich, daß das Verseifungsprodukt mit Salzsäure ein Chlorderivat der campholytischen Säure sei; doch ergab eine Prüfung auf Chlor die Abwesenheit desselben.

Ich behandelte nun zur Reinigung die erhaltene feste Säure, die eine natriumkarbonathaltige Permanganatlösung

sofort entfärbte, mit Äther, Alkohol, Ligroin, Benzol; sie löste sich in allen diesen Agentien leicht auf, verhältnismäßig am schwersten noch in Ligroin. Aus diesem wurde es wiederholt umkristallisiert und auf dem Tonteller abgedrückt. Ich erhielt so schließlich ein rein weißes Produkt vom Schmelzpunkt 128°, das unter dem Mikroskop wohl ausgebildete, quadratische Tafeln erkennen ließ. Da ich schließlich mit Hilfe des Ligroins zu keinem höheren Schmelzpunkt gelangen konnte, kristallisierte ich aus heißem Wasser um und erzielte so zuletzt eine Substanz vom Schmelzpunkt 131°.

Später hat sich auf der Suche nach einem Abbauprodukte der Camphersäure in der über „Elektrolysen der Camphorate" vorhandenen Literatur[1]) herausgestellt, daß der gleiche Körper vom Schmelzpunkt 132° schon dem Verfasser jener Angaben, Walker, bekannt war. Er identifizierte ihn als eine Säure, der er den Namen „Camphothetische Säure" $C_{16}H_{28}(COOH)_2$ gab. Ich war zu der Annahme berechtigt, daß meine vorliegende Säure identisch mit dieser camphothetischen wäre, um so mehr, als alle Eigenschaften übereinstimmten bis auf eine, allerdings sehr wesentliche. Eine Säure von der obigen Formel mußte eine gesättigte sein, während ich konstatieren mußte, daß mein Produkt die Baeyersche Reaktion zeigte, nämlich die, bereits in der Kälte eine natriumkarbonathaltige Permanganatlösung sofort zu entfärben. Nach dem allgemeinen elektrolytischen Schema wäre es sehr gut möglich gewesen, daß 2 elektrolytische Reste der Camphersäure zu dem Molekül der camphothetischen Säure zusammengetreten sind.

In der Meinung, daß in dem zu untersuchenden Produkte dennoch etwas camphothetische Säure enthalten sei, suchte ich dasselbe zu reinigen, bis die Baeyersche Reaktion ausbleibt. Allein ich konnte nichts erreichen, als eine Erhöhung des Schmelzpunktes um 1°, so daß jetzt auch dieser genau mit dem von Walker angegebenen (132°) übereinstimmte.

[1]) Journal of the Chemical Society 1893. Band 63. p 504.

Da durch diese Operation, sowie durch später beschriebene Reduktionsversuche das gesamte Material an Ester verbraucht worden war, stellte ich mit in der bereits geschilderten zeitraubenden Weise neues Elektrolysenprodukt her.

Inzwischen hatte sich aus einer Notiz von Walker aus dem Jahre 1895[1]) ergeben, daß derselbe durch Noyes inzwischen aufmerksam gemacht, nun feststellt, daß auch die in festem Zustande befindliche camphothetische Säure alkalische Permanganatlösung reduziert.

Daraus ist zu ersehen, daß die späterhin β — campholytische Säure oder auch von einigen Forschern „Isolauronolsäure" genannte Substanz vom Schmelzpunkt 132° mit der camphothetischen oder wie Walker sie jetzt nennt „isocampholytischen Säure" vollkommen identisch ist.

Die feste Säure ließ sich auch in der Weise erhalten, daß die durch alkalische Verseifung erhaltene flüssige Orthocampholytische Säure einfach mit konzentrierter Salzsäure gekocht wurde.

Wie ich bereits andeutete, machte ich sowohl mit der orthocampholytischen als auch mit der isocampholytischen Säure verschiedene Reduktionsversuche, um zu einer gesättigten Säure zu gelangen, die sich dann als Ausgangsmaterial für weitere Elektrolysen mit essigsaurem Kalium geeignet hätte.

Ich benützte als Reduktionsmittel Natriumamalgam und verfuhr nach der Methode, wie sie von Baeyer[2]) angegeben hat. In die wässrige Lösung der beiden Säuren in Kristallsoda wurde bei Zimmertemperatur ca. 3%iges Natriumamalgam eingetragen. Nach dem Verbrauch desselben wurde mit Kohlensäure gesättigt, dann Amalgam eingetragen und hiemit längere Zeit fortgefahren. Trotzdem konnte die Reduktion, selbst bei Siedetemperatur nicht erreicht werden;

[1]) Journal of the Chemikal Society 1895. Band 67. p. 337. (Transaktions).

[2]) Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie. 281, 157.

die Säure wurde nicht verändert und die Prüfung mit Baeyers Reagenz ergab die Anwesenheit der noch ungesättigten Verbindung.

Auch durch Reduktion der wieder in Freiheit gesetzten Säuren mit Amalgam in saurer Lösung ließ sich eine Hydrierung nicht vornehmen, es wurde vielmehr konstatiert, daß die beiden wiedergewonnenen Säuren während dieser Behandlung eine Veränderung nicht erlitten hatten.

Nun suchte ich auf dem Umwege über das Hydrobromid zu einer gesättigten Säure zu gelangen. Ich überließ die getrocknete Orthocampholytische Säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure längere Zeit sich selbst (8 Tage), die Lösung wurde hiebei dunkelbraun, ein teilweises Erstarren konnte ich indeß erst nach längerer Dauer der Einwirkung feststellen. Es hatten sich dunkelgrün gefärbte Nadeln ausgeschieden, die ich auf dem Tonteller abpreßte — sie zeigten im ungereinigten Zustande einen Schmelzpunkt von 102° bis 104°; bei dieser Temperatur trat Zersetzung ein. Nach Umkristallisieren aus Äther erreichte ich den Schmelzpunkt 115°, die Prüfung auf Brom ergab die Anwesenheit desselben. Um durch weiteres Umkristallisieren nicht noch mehr von der geringen Menge des Produktes zu verlieren, reduzierte ich jetzt mit Natriumamalgam in der Kälte in schwefelsauerer Lösung. Ich führte dies so durch, daß ich nach dem Abdrücken des Hydrobromids am Tonteller das Amalgam zugab und dann erst tropfenweise verdünnte Schwefelsäure.

Es ergab sich indeß auch hier nach längerer Dauer des Prozesses, daß die Reaktion mit alkalischer Permanganatlösung bestehen blieb.

Es scheint also eine Reduktion der campholytischen Säure auf den hier beschriebenen Wegen unmöglich zu sein und die Aufhebung der doppelten Bindung durch Anlagerung von 2 Wasserstoffatomen auf große Schwierigkeiten zu stoßen. Auch Perkin jun.[1]) erhielt, als er die Orthocamphylsäure ($C_9H_{12}O_2$) mit Amalgam reduzierte, nur die ortho-

[1]) Chemisches Zentralblatt 03. II. 572.

campholytische Säure ($C_9H_{14}O_2$), aber keine Spur von der zu erwartenden Säure ($C_9H_{16}O_2$).

Um die zu dem Versuche verwendete Säure wieder zu gewinnen zersetzte ich die von obigem Reduktionsversuch herrührende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier. Es entstand eine weiße Trübung, welche sich durch Ausäthern der Flüssigkeit entziehen ließ. Nach dem Verdunsten blieben dünne Kristallblättchen zurück, die auf dem Tonteller abgepresst wurden; sie enthielten überraschender Weise Brom nicht mehr. Nach dem Umkristallisieren aus Äther und Wasser wurde der Schmelzpunkt von 131° erhalten, der der isocampholytischen Säure zukommt. In der Tat erhielt ich sie auch beim Umkristallisieren aus Ligroin in den charakteristischen, quadratischen Tafeln dieser Säure, so daß kein Zweifel möglich ist, daß hier die isocampholytische Säure vorliegt. Es ist nun höchst wahrscheinlich, daß überhaupt kein Hydrobromid entstanden war und der gefundene Schmelzpunkt von 115° durch Verunreinigungen der nicht weiter gereinigten Substanz verursacht wurde.

Es hat also das lange Stehenlassen der campholytischen Säure mit Bromwasserstoffsäure das Gleiche bewirkt, wie das Erhitzen der orthocampholytischen Säure mit konzentrierter Salzsäure, nämlich die Umlagerung in die feste isocampholytische Säure.

Anschliessend an diese Versuche, möchte ich auf eine Selbsttäuschung Walkers aufmerksam machen, die ihm gelegentlich der Untersuchung des Elektrolytesters des Natriumorthocamphorats unterlief.[1]) Er schreibt da: „Bei der Verseifung der höchst siedenden Fraktion mittelst alkoholischen Kalis ergab sich kein befriedigendes Resultat; sie wurde also in geschlossenen Röhren 5 Stunden lang auf 130° mit ihrem eigenen Volumen an Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 erhitzt.“ Er findet so schließlich die Isocampholytische Säure vor und nimmt deren Existenz im ursprüng-

[1]) Journal of the Chemical Society 1893. 63. p. 504.

lichen Ester an; es kann indeß keinem Zweifel unterliegen, daß diese Säure erst bei der obigen Verarbeitung der campholytischen Säure durch Bromwasserstoff entstanden ist.

In der Fraktion 2 des Esters A ist also nur der Äthylester der campholytischen Säure vorhanden gewesen.

Die Untersuchung der Fraktion 1 hat die Anwesenheit von Wasser, das geringe Mengen von Ölkügelchen enthielt, ergeben.

Untersuchung der Fraktion 3.

(205°—245° bei gewöhnl. Druck.)

Zur Verarbeitung der 205° bis 245° übergehenden schon etwas braun gefärbten Fraktion nahm ich die Verseifung eines Teiles derselben mit alkoholischer Kalilauge vor.

Schon bei Zugabe des Kaliumhydroxydes zum Ester färbte sich die Lösung tiefbraun. Die Verseifung ging in der Hauptsache sehr rasch vor sich, doch setzte ich sie um sie vollständig zu machen 8 Stunden lang fort bei ca. 90°. Nach dieser Zeit wurde der Alkohol im Kohlensäurestrome abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und der nicht verseifte Ester ausgeäthert. Die Lösung wurde nun angesäuert, und der dadurch ausgeschiedene Körper mit Äther extrahiert. Es hinterblieb beim Abdunsten eine gelbliche ölige Säure, die auch nach längerer Zeit nicht erstarrte und in einer kleinen Probe natriumkarbonathaltige Permanganatlösung sofort entfärbte.

Es fiel mir auf, daß trotz langer Dauer der Verseifung ein grosser Teil des Esters unverseift geblieben war; ich werde darauf später zurückkommen.

Wenn nun in der erhaltenen Säure überhaupt ein anderes Produkt als orthocampholytische Säure vorhanden ist, so kann es nach allem nur eine einbasische Säure sein. Da die erhaltene Substanz nicht fest war, also nicht umkristallisiert werden konnte, und andererseits eine Trennung dieser beiden durch evtl. Herstellung von Metallsalzen besonders bei der kleinen Menge nicht aussichtsreich erschien, so lag es nahe

zu versuchen, auf bereits bekannte Art und Weise eine Umwandlung der etwa beigemengten Orthosäure in die feste Säure herbeizuführen. Der Versuch zeigte indessen, daß das so behandelte Produkt ganz allein aus isocampholytischer Säure bestand, die sogar in verhältnismäßig sehr großen Mengen vorlag. Es gelang bei der Untersuchung nicht noch ein anderes Produkt zu isolieren.

Es wurde noch versucht das ölige Produkt durch eine Wasserdampf-Destillation zu trennen. Dabei erhielt ich wenigstens ein fast farbloses klares Öl neben einem mit Wasserdampf nicht flüchtigen schwarzen Rückstand und einer braunen Lösung. Letztere hinterließ beim Eindampfen ein dickes, braunes doch klares Öl, das Permanganatlösung sofort entfärbte.

Der bei dieser Wasserdampf-Destillation entstandene Hauptteil, das übergegangene Öl, wurde ausgeäthert und die nach dem Verjagen des Äthers hinterbliebene, annähernd farblose Säure einer Titration mit $\frac{n}{10}$ KOH unterworfen, um so auf einfache Weise das Äquivalentgewicht zu ermitteln ohne daß dabei die Säure vollständig verloren ging. Bei der Titration, wobei 0,1876 gr Säure in Alkohol gelöst, verwendet wurden verbrauchte ich zur Neutralisation 12,4 cm^3 $\frac{n}{10}$ KOH, woraus sich der Titer 0,1876 : 12,4 = 0,01516 gr ergibt und da $\frac{n}{10}$ Lösung angewandt wurde, das Molekulargewicht 10000 × 0,01516 = 151,6.

Dieser Wert kommt dem für das Molekulargewicht der campholytischen Säure ($C_9H_{14}O_2$ = 154) sehr nahe; es ist daher das mit Wasserdampf übergegangene Öl als diese Säure anzusprechen. Eine Bestätigung erfuhr diese Titration später als ich die Fraktion von 205° bis 245° in größeren Mengen erhielt und von der gewonnenen gereinigten Säure eine Elementaranalyse sowohl wie auch eine Bestimmung ihres Siedepunktes machen konnte (236° bei 720 mm Druck).

Diese Elementaranalyse ergab folgende Werte: Angewandt wurden 0,1625 gr. Dieselben lieferten 0,4174 gr Kohlensäure und 0,1342 gr Wasser. Daraus berechnen sich:

C = 70,06 %
H = 9,16 %
O = 20,78 %

während die für die Isocampholytische Säure geltenden theoretischen Werte sind:

C = 70,13 %
H = 9,09 %
O = 20,78 %

In dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Teil ist also ein synthetisches Produkt nicht enthalten.

Wenn bei den Elektrolysen überhaupt ein synthetischer Körper sich gebildet hat, so musste er sich in dem Rückstande der Wasserdampfdestillation vorfinden. Dieser bestand aus einem braunen Öl neben einem schwarzen Körper. Die Untersuchung des letzteren ergab kein Resultat, da nur Harze vorlagen, welche bei der Elektrolyse als Nebenprodukte auftraten.

Aus dem braunen Öl versuchte ich durch Darstellung verschiedener Derivate zu einem reinen kristallisierten Produkt zu gelangen. Am zweckmäßigsten erschien mir das Amid zu sein; zu dessen Darstellung ich die Angaben Aschans[1]) über die Säureamide der hydrierten Phtalsäuren verwertete.

Die Säure wurde unter Abkühlung im Kältegemisch mit Phosphorpentachlorid versetzt, wobei so viel zugegeben wurde, bis sich bei gelinder Erwärmung in der braunen Flüssigkeit nichts mehr auflöste. Das so erhaltene aus Phosphoroxychlorid und dem Säurechlorid bestehende Gemenge wurde nun zur Überführung des Säurechlorids in das Amid in höchst konzentriertes überschüssiges Ammoniak, das mittels einer Eis- und Kochsalzmischung stark abgekühlt war, vorsichtig unter Schütteln eingetragen. Es entstand eine lebhafte Reaktion, wobei sich ein fester, schwach gefärbter Körper ausschied, der aus Petroläther umkristallisiert wurde.

Die Kristalle wiesen den Schmelzpunkt 162° auf, welcher dem Schmelzpunkte für das Amid der Isolauronolsäure (163°)

[1]) Annalen 271, 241.

sehr nahe kommt. Es kann also das mit Wasserdampf nicht flüchtige Öl ebenfalls nur die orthocampholytische Säure enthalten haben, die durch die Behandlung mit Phosphorpentachlorid in die Isolauronolsäure = isocampholytische Säure übergeführt wurde. Das Amid entfärbte Permanganatlösung sofort bis zur Braunfärbung. Es ist von grosser Wichtigkeit bei der Darstellung des Amids, höchst konzentriertes Ammoniak anzuwenden; bei Benützung von gewöhnlichem Ammoniak konnte ich keine Krystalle aus dem Niederschlag gewinnen.

Daß tatsächlich das Amid der Isolauronolsäure vorlag, ließ sich durch Verseifen einer kleinen Probe des Amids mit Natriumhydroxyd nachweisen. Das dabei entstehende Ammoniak wurde in $\frac{n}{10}$ H_2 SO_4 aufgefangen, die hierauf titriert wurde. Aus der bei der Verseifung erhaltenen Natriumsalzlösung ließ sich die Isolauronolsäure vom Schmelzpunkt 132° isolieren.

Es ist also somit erwiesen, daß in dem von 205°—245° übergehenden Produkte kein neuer Körper enthalten ist, er besteht lediglich aus dem Äthylester der orthocampholytischen Säure.

Untersuchung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Esters B.

Ester B, der bisher in ätherischer Lösung über geschmolzenem Natriumsulfat stehen gelassen worden war, wurde direkt der Verseifung mit alkoholischem Kali am Rückflußkühler unterworfen. Es empfahl sich nicht, bei der geringen Estermenge eine Destillation im Vakuum durchzuführen, die doch mit ziemlichen Verlusten verknüpft wäre. Vor der Verseifung mit alkoholischem Kali schüttelte ich das tiefbraune Öl mit einer Bicarbonatlösung durch, um event. die während der lange dauernden Wasserdampfdestillation abgespaltenen Estersäuren zu neutralisieren. Nachdem die Bicarbonatlösung abgegossen war, wurde die Verseifung mit alkoholischem Kali während 6 Stunden vorgenommen. Beim Zusammenbringen mit der farblosen alkoholischen Kalilauge bräunte sich die Lösung sofort. Die Verarbeitung des Ver-

seifungsproduktes geschah in der gewöhnlichen Weise und ergab schließlich ein äußerst zähflüssiges, schwarzbraunes, saures Öl, das aber nicht zum Erstarren zu bringen war. Seine Reinigung von den Schmieren war undurchführbar, weshalb ich es in das Natriumsalz überführte. Aber auch dieses ließ sich nicht mehr weiter reinigen, selbst nicht durch wiederholtes Kochen mit reinster Tierkohle entfärben. Eine letzte Möglichkeit die Reinigung vorzunehmen, lag in der fraktionierten Fällung mit Cadmiumsalzen. Nur verwendete ich jetzt das Cadmiumsulfat an Stelle des Nitrats, da zu befürchten war, daß durch die beim Ansäuern frei werdende Salpetersäure Störungen hervorgerufen werden könnten.

Das stark verdünnte Natriumsalz wurde nach dem Abfiltrieren weniger, unlöslicher Harzteilchen vorsichtig mit Cadmiumsulfat versetzt. Sofort entstand ein brauner, dicker voluminöser Niederschlag, der abfiltriert wurde. Es wurde von neuem Cadmiumsulfat zugegeben, der dadurch entstandene Niederschlag nach kräftigem Durchschütteln abfiltriert und diese Operation so lange wiederholt, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war; zuletzt wurde in der Hitze bei großer Verdünnung gefällt. Der Niederschlag war zum größten Teile in Äther löslich, das zurückbleibende löste sich fast vollständig in Salzsäure, bestand also im wesentlichen aus Cadmiumsalzen; zuletzt hinterblieb eine unerquickliche schwarze Schmiere.

Die von den Harzen abfiltrierte Lösung war noch immer schwachgelb gefärbt. Sie wurde mit Salzsäure versetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein dickflüssiger, hellgelber öliger Körper zurück von sauren Eigenschaften.

Zur weiteren Untersuchung und Verarbeitung wurde aus einem kleinen Teil der Säure das Kaliumsalz durch Neutralisieren mit Kaliumcarbonat hergestellt; Versuche das Salz aus nicht wässrigen Lösungsmitteln umzukristallisieren, scheiterten an der geringen Löslichkeit in diesen Medien. In Alkohol löste es sich zwar unter Zurücklassung von überschüssigem Kaliumcarbonat, aber beim Verdunstenlassen des

Alkohols hinterblieb nur eine äußerst hygroskopische Masse ohne eine Spur von Kristallen. Auch durch Herstellung anderer Salze, wie des Barium- und des Bleisalzes war kein kristallisierendes Produkt zu erreichen.

Es lag die Annahme nicht ferne, daß die vorliegende Säure eine Oxysäure vorstellt. In diesem Falle mußte es möglich sein ein Azetylderivat zu gewinnen. Die Darstellung desselben geschah in der folgenden Weise: die ölige Säure wurde zuerst genau durch Kaliumcarbonat neutralisiert und die Lösung soweit als möglich eingedampft; sodann wurde das ausgeschiedene Kaliumsalz auf dem Tonteller abgepreßt. Um die letzten Reste von Wasser zu entfernen, ließ ich das feste Salz längere Zeit über konzentrierter Schwefelsäure stehen.

Das so getrocknete Kaliumsalz schüttelte ich mit Acetylchlorid. Die Einwirkung war anfänglich sehr schwach, weshalb auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflußkühlers erhitzt wurde. Nach zweitägigem Stehenlassen hatten sich aus der bedeutend dunkler gewordenen Masse gelbbraun gefärbte kristallartige Blätter ausgeschieden, die durch ihre Reaktion mit natriumcarbonathaltiger Permanganatlösung sich als ungesättigt bezw. hydroxylhaltig kennzeichneten. Sie wurden auf dem Tonteller abgepreßt und zur Reinigung aus 50%igem Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt so kleine, undeutlich ausgebildete Nadeln, die in der Mitte dicker waren und einen Schmelzpunkt von 182° besaßen. Erst durch Umkristallisieren aus heißem Ligroin und später aus einem Gemisch von Benzol-Benzin konnte ich weiße Säulen vom Schmelzpunkt 220° gewinnen. Bei dieser Temperatur trat unter Braunwerden Zersetzung ein. Alkalische Permanganatlösung wurde nicht mehr reduziert. Zum Beweis dafür, daß ein Azetylprodukt entstanden war wurde der weiße Körper mit Kaliumhydroxyd verseift und das entstehende Azetat durch Zugabe von Ferrichloridlösung an der auftretenden Rotfärbung nachgewiesen. Die entstandenen Salze zeigten auch die Kakodyl- und Essigätherreaktion, sodaß die Azetylgruppe mit Sicherheit nachgewiesen ist.

Leider war das bei der Verseifung zurückgebildete Produkt so braun gefärbt und außerdem in so geringer Menge vorhanden, daß eine Titration zur Ermittelung des Molekulargewichtes nicht möglich war.

Es ist also in dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Ester B das Vorhandensein einer Oxysäure nachgewiesen; allerdings wäre eine Bestätigung durch eine Elementaranalyse sehr willkommen gewesen. Ihre Bildung erklärt sich ganz im Sinne der Methylalkoholbildung aus Kaliumazetat.

Orthocampholytsäureäthylester und orthocampholytsaures Kalium.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Elektrolyse der Kaliumsalze der orthocampholitischen Säure. Es ist in der Einleitung darauf hingewiesen worden, daß es besonders interessant sein mußte noch eine weitere Säure mit ringförmigem Kern in Form eines ihrer Salze mit essigsaurem Kalium gemeinsam der Elektrolyse zu unterwerfen.

Herstellung größerer Mengen des Kaliumsalzes der orthocampholytischen Säure.

Zu diesem Zwecke mußte ich zuerst den Äthylester der Säure in größerem Maßstabe nach dem bereits bekannten Verfahren durch Elektrolyse (ohne Diaphragma) des Esterkaliumsalzes I mit essigsaurem Kalium herstellen, mit einer Abänderung, die eine wesentlich raschere Gewinnung ermöglichte.

Da nämlich bei dem hier anzuwendenden molekularen Verhältnisse 1 : 10 des Estersalzes zum Azetat die Menge des Estersalzes unter Beibehaltung der bisher benützten kleinen Apparate zu gering gewesen und dementsprechend nur wenige Gramme Ester bei den einzelnen Elektrolysen zu erwarten gewesen wären, wurden die Versuche diesmal in bedeutend größeren Zylindern von einem Fassungsraum von zirka 300 cm^3 ausgeführt. Die sonstige Anordnung und Durchführung der Elektrolyse war genau dieselbe wie sie bei der Elektrolyse des Estersalzes I ohne Diaphragma bereits beschrieben wurde. Ich elektrolysierte mit 30 Volt

Batteriespannung bei 3—4 Amp. Stromstärke und erhielt so schließlich 138 gr Elektrolytester, aus dem Äthylester der orthocampholytischen Säure bestehend.

Ich verseifte also diesen so gewonnenen, bei 202° übergehenden Äthylester portionsweise mit überschüssigem alkoholischen Kali, 10 Stunden lang am Rückflußkühler. Nach Verjagen des Alkohols in Kohlensäurestrom wurde der braune Rückstand mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert, um noch unverseiften Ester zu entfernen. Die wässrige Lösung, die nebenbei bemerkt einen auch später wieder erhaltenen typischen Geruch nach Campher besaß, wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Reaktion auf Tropaeolinpapier angesäuert und das hiebei ausfallende Öl wiederholt mit Äther ausgezogen. Nach Abdampfen des letzteren hinterblieb ein gelbes Öl, das zur Reinigung einer Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Unter Einleiten von Wasserstoff, um während der Vakuumdestillation eine Oxydation durch zur Beseitigung des Siedeverzuges eingeleitete Luft zu verhindern, ging die Säure bei 16 mm Druck und 132° als eine nach längerem Stehen kleisterartig werdende Flüßigkeit über. Die anfänglich helle Farbe ging hiebei auch in eine graugrüne über.

Daß überhaupt reine campholytische Säure vorlag, wurde noch durch Titration mit $\frac{n}{10}$ KOH und Phenolphtalëin als Indikator festgestellt. 0,3212 gr Säure verbrauchten zur Neutralisation 21,0 cm^3 $\frac{n}{10}$ KOH woraus sich der Titer 0,3212 : 21 = 0,0153 ergibt und da $\frac{n}{10}$ Lösung angewandt wurde, das Äquivalentgewicht 10000 × 0,0153=153. Eine Zahl, die sich mit dem Molekulargewicht der campholytischen Säure = 154 nahezu deckt.

Die bei Destillation erhaltenen 95 gr der Säure neutralisierte ich genau mit der berechneten Menge Kaliumcarbonats und brachte das Kaliumsalz in die Konzentration 1,5 Teile : 1 Teil Wasser.

Bestimmung des Kaliumsalzes und des Azetates: Da sich bei der Elektrolyse des Esterkaliumsalzes das genaue Einhalten der Konzentration als wesentlich erwiesen hatte,

prüfte ich vor Beginn der Elektrolyse die beiden zu mischenden Lösungen auf ihren Gehalt an dem betreffenden Salze. Das Kaliumsalz titrierte ich mit Salzsäure und Tropaeolinpapier, während ich das Azetat durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und Wägen des dabei entstandenen Kaliumsulfats bestimmte. In beiden Fällen war die Lösung in der gewünschten Konzentration vorhanden.

Elektrolyse des orthocampholytsauren Kaliums (1,5 : 1 aqua) **mit Kaliumazetat** (1,5 : 1 aqua) **im Hoferschen Apparat**
1 Mol : 5 Mole.

Zu diesem Versuche standen mir 196 gr Kaliumsalzlösung zur Verfügung, die mit essigsaurem Kalium im Molekularverhältnis 1 : 5 gemischt wurden. Die Lösung, welche dabei klar blieb, reagierte schwach alkalisch; sie bildete die Anodenflüssigkeit bei der in einem kleinen Hoferschen Apparat (Inhalt 40 cm^3) ausgeführten Elektrolyse. Die Elektrolysen wurden mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. durchgeführt wozu eine Primärspannung von 30 Volt aufgewendet werden mußte. Während der ganzen Elektrolyse wurde kräftig gekühlt und außerdem zur guten Mischung des Elektrolyten ein Luftstrom in Intervallen eingeleitet.

Bereits 15 Minuten nach Einschalten des Stromes schied sich schon Kaliumbicarbonat in der Anodenabteilung aus; die Lösung reagierte sauer und nach 30 Minuten begann sich an der Oberfläche eine Schicht braunen — sauer — reagierenden Öles abzuscheiden.

Nach einer Stunde Stromdurchgang stieg die Stromstärke unter fortschreitender Entmischung rapid auf 3 — 4 Amp. Zwar versuchte ich durch eine Neutralisation der freien Säure den Entmischungsvorgang möglichst hinauszuschieben, allein ohne Erfolg, so daß nach zwei Stunden die Elektrolyse unterbrochen werden mußte.

Diese Erscheinung wies darauf hin, daß die erwartete Synthese nicht eingetreten ist, daß vielmehr freie Säure entstand, wobei auch die durch Elektrolyse von Kaliumazetat erzeugte Kohlensäure das Kaliumsalz der campholytischen

Säure teilweise zersetzt haben muß, wie die Abscheidung von Kaliumbikarbonat beweist. Der gleichzeitig entstandene Sauerstoff diente sofort dazu, die Säure in tief gehender Weise zu oxydieren und zu verharzen. Selbst durch die große Stromdichte von 3—4 Amp. die niedrige Temperatur und die konzentrierte Lösung ließ sich die Oxydation nicht hintanhalten. Letztere wurde auch durch die Braunfärbung der Lösung angezeigt.

Die Analyse der bei der Elektrolyse entstandenen Gase wies ebenfalls auf erfolgte Regeneration der Säure mit nachfolgender Oxydation derselben hin.

25 Minuten nach Stromschluß ergaben sich folgende Werte

CO_2	C_xH_{2x}	O_2	CO	Gasrest
27,6 %	1,4 %	8,8 %	10,4 %	51,8 %

Der Gasrest war Äthan, von der Elektrolyse des Kaliumazetates herrührend. Es ist hier zu berücksichtigen, daß der durch rauchende Schwefelsäure absorbierbare Teil der Gase neben den ungesättigten Kohlenwasserstoffen noch die Gase mitgerissener Esterdämpfe enthält. Eine große Menge von Sauerstoff (8,8 %) beweist die Regeneration, während das Kohlenmonoxyd (10,4 %) infolge Zersetzung durch diesen Sauerstoff sich bildet.

Die orthocampholytische Säure verhält sich also bei der Elektrolyse unter getrennten Polen genau wie die ungesättigten Säuren der Fettreihe, indem sie an der Anode fast vollständig oxydiert wird.

Untersuchung des Elektrolyten.

Nach der Neutralisation mit Kaliumcarbonat wurde mit Äther ausgeschüttelt, um den evtl. gebildeten Ester zu gewinnen. Beim Verdunsten blieb eine geringe Menge eines goldgelben dickflüssigen Öles, das alkalische Permanganatlösung sofort entfärbte; nach dem intensiven Geruche zu schließen, ist ein Kohlenwasserstoff in dem vorhandenen Produkte anzunehmen.

Es ist also wahrscheinlich, daß ein synthetischer Vorgang, wenn auch nur in sehr geringem Maße und unter ungünstigen Begleiterscheinungen (Regeneration, Verharzung) doch eingetreten ist. Die regenerierte Säure war durch Umlagerung mit Salzsäure leicht als orthocampholytische Säure zu erkennen.

Da anzunehmen war, daß analog wie bei der Elektrolyse des Esterkaliumsalzes I im Hoferschen Apparat ein Versuch, durch Neutralisieren der sich ausscheidenden Estersäure mit Kaliumkarbonat die Entmischung hintanzuhalten, erfolglos bleiben würde, so elektrolysierte ich auch hier wieder ohne Diaphragma. Ich konnte erwarten, hiedurch annähernd so günstige Resultate, wie beim Estersalz der Camphersäure zu erhalten.

Elektrolyse des orthocampholytsauren Kaliums (1,5 : 1 aqua) **mit Kaliumazetat** (1,5 : 1 aqua) **ohne Diaphragma.**

1 Mol : 10 Mole.

Ich führte die Elektrolyse mit der von den vorhergehenden Untersuchungen übrig gebliebenen Hauptmenge der Kaliumsalzlösung durch, mit der Abänderung, daß jetzt auf ein Mol Kalisalz 10 Mole Azetat trafen. Als Elektrolysiergefäß benützte ich einen Glaszylinder mit der Anordnung, wie er bereits früher beschrieben ist. Die Reaktion des Elektrolyten war vor Schließen des Stromes schwach alkalisch.

Die Stromstärke betrug bei 10 Volt 1,6 Amp.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, war nach Allem hier die Entstehung eines wahrscheinlich leicht sich verflüchtigenden Kohlenwasserstoffes zu erwarten, der von den bei der Elektrolyse entwickelten Gasen mit fortgerissen werden konnte. Die entweichenden Gase wurden deshalb sehr stark abgekühlt, dadurch daß sie durch eine in eine Kältemischung gesetzte Glasschlange geleitet wurden. Die letzten Reste solcher Gase sollten noch durch eine mit Wasser beschickte Vorlage zurückgehalten werden.

Kurze Zeit nach dem Einschalten trat trotz starker Kühlung eine starke Schaumbildung ein, sodaß ich mit der Stromstärke bis auf 1,0 Amp. zurückgehen mußte. Das Schäumen war jedenfalls auf die hohe Konzentration der Lösung und die dadurch bedingte Dickflüssigkeit zurückzuführen. Die Gase besaßen einen typisch campherartigen Geruch, ganz ähnlich dem, wie er schon bei der Elektrolyse des Estersalzes mit Azetat entstanden war, nur mit dem Unterschied, daß jener widerliche, festhaftende üble Geruch nicht so deutlich hervortrat. Nach einer Stunde bildeten sich an der Oberfläche der Flüssigkeit gelbe Öltropfen; ich unterbrach deshalb die Elektrolyse, um die Reaktion in dem Elektrolyten zu prüfen. Sie war stark alkalisch.

Beim Fortgang der Elektrolyse nahm die Ölbildung an der Oberfläche noch zu und nach 5stündiger Dauer hatte sich eine erhebliche Menge eines neutral reagierenden, stark riechenden Öles abgeschieden, während die Reaktion des Elektrolyten immer noch stark alkalisch war. Am Boden des Gefäßes hatte sich eine dicke Schichte von Kaliumbicarbonat gebildet.

Die Kühlvorlage, sowie die Vorlage zur Absorption der entweichenden Elektrolytgase enthielten trotz Einhaltung von — 11° C keine Spur eines ungesättigten Körpers; nur etwas mitgerissenes Wasser war ohne jede Beimengung in der Kühlschlange zum Gefrieren gebracht worden.

Die Gasanalysen lieferten folgende Resultate:

	nach einer Stunde	3 Stunden	5 Stunden
CO_2	8,8%	4,2%	4,0%
O_2	1,2%	0,2%	0,2%
C_xH_{2x}	1,4%	2,2%	1,8%
CO	0,8%	1,0%	1,2%
H_2	69,5%	80,6%	81,2%
C_2H_6	14,3%	—	—
Gasrest	4,0%	11,8%	11,6%.

Der Gasrest bestand zum größten Teile aus Äthan. Im Vergleich zur vorigen Elektrolyse beweisen hier der Prozentgehalt an Sauerstoff und Kohlenoxyd, daß die

Regeneration der Säure nicht oder doch nur in sehr geringem Maße eintrat, ganz abgesehen von der Entstehung neutralen Öles. Der geringe Rest an Äthan beweist, daß aus der Essigsäure herrührende Methylgruppen bei der Elektrolyse verbraucht wurden; denn wäre nur Azetat elektrolysiert worden, hätte ebensoviel Äthan als Wasserstoff entstehen müssen. Ein elektrosynthetisches Produkt ist also zu erwarten; ob ein solches durch Zusammentritt zweier Reste der campholytischen Säure oder durch Eintritt der Methylgruppe stattgefunden hat, wird die anschließende Untersuchung ergeben.

Untersuchung des Elektrolysenproduktes.

Um etwa regenerierte Säure zu entfernen, wurde der Elektrolyt mit einer verdünnten Natriumhydroxydlösung in sorgfältigster Weise von Säure befreit. Beim Schütteln der beiden Lösungen zeigte es sich, daß eine Emulsion des Natriumhydroxyds mit dem Elektrolyten entstand, die auch durch Hinzufügen von Wasser nicht zu zerstören war. Ich mußte infolge dessen zum Ausäthern meine Zuflucht nehmen, obgleich ich dies von vornherein vermeiden wollte, da der Äther nur sehr schwer entfernt werden kann und durch seine Anwesenheit das Analysenresultat beeinflußt.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben 48 gr eines bräunlichen, nicht unangenehm riechenden Öles. Als einfachste Trennungsmethode erschien mir die Wasserdampfdestillation, die in der Tat auch sehr gut durchzuführen war. Dabei ging ein gelbgrüngefärbtes Öl über von charakteristischem campherähnlichen Geruche; es war leichter als Wasser. Die Destillation wurde solange fortgesetzt als noch ölige Anteile übergingen; die Menge der dabei erhaltenen Destillate betrug etwa 2 Liter. Im Destillierkolben blieb eine braune harzige Masse zurück.

Durch Ausäthern erhielt ich aus dem Wasserdampfdestillat ein helles Öl und aus dem Rückstande eine zähe, braune Masse.

Eine mit den Ölen angestellte Probe mit sodahaltiger Permanganatlösung ergab die Anwesenheit von ungesättigten Körpern.

Bei dieser Elektrolyse wurden entsprechend dem Kolbeschen Schema in erster Linie Kohlenwasserstoffe erwartet. Daher wäre es das einfachste gewesen, sofort eine Elementaranalyse auszuführen. Da aber bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums als Nebenprodukt auch Ester entsteht, so war die Gegenwart solcher Körper nicht unmöglich und bei der Analyse würde ein Sauerstoffgehalt sich ergeben müssen. Es war daher wichtig, zuerst auf die Anwesenheit von Estern zu prüfen, zu welchem Zwecke ein kleiner Teil des Öles mit einer wässrigen Kaliumhydroxydlösung verseift wurde (und nicht mit alkoholischem KOH, um auch den dabei entstehenden Alkohol nachweisen zu können).

Vor der Ausführung der Verseifung mußten noch die kleinen Mengen Alkohol entfernt werden, die durch den zur Extraktion verwendeten Äther herein gekommen waren. Zu diesem Zwecke wurde die ätherische Lösung des Öles mit Chlorcalcium längere Zeit geschüttelt und schließlich wurde die gleiche Behandlung noch einige Male wiederholt. Nach der Trennung der ätherischen Lösung von Chlorcalcium wurde noch mit Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert.

Dieselbe Behandlung nahm ich auch mit dem Wasserdampf nicht flüchtigen Teil vor.

Die Verseifung sowohl des Öles wie des Destillationsrückstandes wurde mit einer genügend großen Menge von KOH 5 Stunden lang am Rückflußkühler vorgenommen. Selbst nach dieser Zeit waren immer noch unverseifte ölige Bestandteile vorhanden. Dessenungeachtet unterbrach ich jetzt die Verseifung und destillierte aus der braunen Lösung den event. gebildeten Alkohol im Kohlensäurestrome über; es ergaben sich einige Tropfen einer hellen Flüssigkeit, welche sich im Kühler in der für Alkohole charakteristischen Weise unter Schlierenbildung kondensierten.

Daraus erfolgt mit Sicherheit daß im Elektrolysenprodukt Ester vorhanden sein mußte. Denn selbst der

möglicherweise durch Elektrolyse des essigsauren Kaliums entstandene Methylalkohol wäre schon durch die Behandlung mit Chlorcalcium beseitigt worden.

Da im vorliegenden Falle eigentlich nur ein Methylester vorliegen konnte, also bei der Verseifung nur Methylalkohol gebildet worden sein kann, wurde die Flüssigkeit mit Bichromat und konzentrierter Schwefelsäure behandelt, um Formaldehyd zu erhalten. Bei gelindem Erwärmen trat in der Tat der charakteristische stechende Geruch des Formaldehyds auf. Damit ist nachgewiesen, daß das flüchtige Öl einen Methylester enthielt.

Die gleiche Untersuchung führte ich mit dem braunen Rückstand aus und konnte auch in diesem Falle das Auftreten von Formaldehyd nachweisen.

Bei der weiteren Untersuchung handelte es sich darum, die dem Ester zu Grunde liegende Säure festzustellen und außerdem etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe zu finden.

Zu diesem Zwecke wurde der Rest des Öles mit alkoholischem Kali verseift; die nach dem Verjagen des Alkohols im Kohlensäurestrom zurückgebliebene braune Salzlösung wurde mit Salzsäure bis zur Reaktion auf Tropaeolinpapier versetzt. Hiebei fiel eine braune ölige Säure aus, die eine Kaliumpermanganatlösung sofort entfärbte. Um sie zu identifizieren, wurde sie destilliert. Ihr Siedepunkt betrug 236° bei 720 mm Druck — der gleiche wie ihn die campholytische Säure aufweist. Eine weitere Bestätigung daß in der Tat diese Säure vorliegt, ergibt sich daraus, daß durch Umlagerung mit konzentrierter Salzsäure eine feste Säure vom Schmelzpunkt 132° und den sonstigen Eigenschaften der isocampholytischen Säure erhalten wurde.

Kleine Mengen dieser gleichen Säure waren auch in der mit Wasserdampf nicht flüchtigen braunen Masse enthalten.

Daß die gleiche Säure wie ich sie zur Elektrolyse verwendete, bei der Untersuchung der Elektrolysenprodukte wieder aufgefunden wurde, erschien zuerst sehr merkwürdig und ließ den Gedanken aufkommen, daß das Ausgangsmaterial

bei der Verarbeitung des Elektrolysenproduktes durch irgend einen Umstand nicht vollkommen entfernt wurde. Aber die Tatsache, daß der elektrolytisch erhaltene Ester aufs sorgfältigste vor der Verarbeitung von Säuren befreit wurde, spricht gegen diese Annahme, und außerdem ergaben sich bei der weiteren Verarbeitung sichere Anhaltspunkte dafür, daß wirklich im Elektrolysenprodukt ein Ester enthalten ist.

Dieser kann nach den Ergebnissen der Untersuchung nichts anderes als der Methylester der campholytischen Säure sein.

Bei der vorbeschriebenen Verseifung hatte ich beobachtet, daß beim Übertreiben des mit Kaliumhydroxyd entstandenen Alkohols im Kohlensäurestrome gleichzeitig mit den letzten Tropfen einige hellgrün gefärbte Ölkügelchen übergegangen waren. Diese wurden nochmals einer Verseifung unterworfen, jedoch ohne Erfolg; es blieben immer noch Öltropfen übrig die allem Anschein nach ein unverseifbares Produkt vorstellen. Um von diesem Körper, welcher diesem Verhalten nach als ein Kohlenwasserstoff angesehen werden durfte, größere Mengen zur Analyse zu erhalten, führte ich eine größere Anzahl von Elektrolysen durch und isolierte das erhaltene Produkt in bereits beschriebener Weise. Nach sorgfältigem Ausschütteln mit einer verdünnten Kaliumhydroxydlösung ätherte ich den Elektrolyten aus und unterwarf das nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibende Öl einer Wasserdampfdestillation. Den hiebei übergehenden flüchtigen Teil fraktionierte ich im Vakuum; hiebei ging weitaus der größte Teil von 90—94° C unter 12 mm Druck über.

Dieses Öl wurde nun ebenfalls mit Kali und zwar 10 Stunden lang verseift; das erhaltene Produkt wurde in der gleichen Weise wie schon angegeben, verarbeitet. Es blieb auch hier noch ein Teil unverseift zurück, welcher mit neuer Kalilauge gekocht wurde. Bei der Verarbeitung war wieder eine Verringerung unverseift gebliebenen Öles zu konstatieren, weshalb der Verseifungsprozeß von neuem vorgenommen wurde. Es zeigte sich aber nun das gleiche

Bild und die Menge des unverseiften Öles war wieder geringer geworden. Da bei diesen wiederholten Verseifungen die Menge des Öles sich sehr stark verringert hatte, so unterbrach ich diese Behandlung, um noch genügend Material für die Analyse zu haben. Das Öl wurde zuerst der Wassserdampfdestillation unterworfen, wobei es vollständig überging. Die Trennung des Öles vom Wasser geschah in der Weise, daß der größte Teil des Wassers im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die im Wasser suspendierten Ölkügelchen wurden mit wenig Chlorcalcium behandelt, so lange damit geschüttelt, bis sich alles Chloralcalcium gelöst hatte und dann die Lösung abgegossen. In dieser Weise fuhr ich fort, bis sich kein Chlorcalcium löste und erhielt so ein von Äther vollkommen freies Produkt, das ich sonst auf anderem Wege schwerlich erhalten hätte.

Dieses Öl besaß neutrale Reaktion, einen äußerst intensiven Geruch, der sich nicht genau definieren ließ, aber sehr an den des Terpentinöles erinnerte. Eine sodahaltige Permanganatlösung wurde durch das Öl in der Kälte sofort bis zur Braunfärbung reduziert.

Aus der Elementaranalyse ergaben sich folgende Werte:

	gefunden (gr)		entsprechend (%)	
Substanz	CO_2	H_2O	C	H
0,3455	0,9008	0,3027	71,11	9,83
0,2937	0,7638	0,2515	70,93	9,58

Bei diesen Analysen lag also ein Defizit von (19.29% im Mittel) vor, so daß unbedingt ein sauerstoffhaltiger Körper anwesend sein mußte. Das bei dem Verseifungsprozesse zurückgebliebene ölige Produkt ist also sicherlich nicht als ein Kohlenwasserstoff anzusehen, außer es sind noch andere sauerstoffhaltige Körper vorhanden. Stellt man nun eine Formel auf, so ergibt sich, daß die Zusammensetzung auf den Methylester der campholytischen Säure stimmt. Damit wäre bewiesen, daß die Gesamtmenge des durch Wasserdampfdestillation erhaltenen öligen Produktes aus dem Methylester der campholytischen Säure bestand ($C_{9\cdot82}\ H_{16\cdot14}\ O_2$).

Bei der Elektrolyse konnte aber auch ein Alkohol entstanden sein, indem im Sinne der Methylalkoholbildung bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums an die Stelle des Carboxyls der Campholytsäure die OH-Gruppe tritt. Dieser Alkohol hat jedoch die Formel $C_8 H_{13} OH$ und enthält 76% C und 11% H. Diese Werte weichen von den durch die Analyse gefundenen so stark ab, daß die Anwesenheit eines Alkohols verneint werden muß. Ebenso lieferte ein bereits früher in dieser Richtung gemachter Versuch durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid kein auf Anwesenheit von Alkohol schliessen lassendes Resultat.

Besteht somit kein Zweifel mehr, daß kein Kohlenwasserstoff entstanden war, sondern nur der Methylester der campholytischen Säure, so war doch auch eine auffallende Erscheinung die, daß die Verseifung des Esters auch bei sehr langer Einwirkung von Kaliumhydroxyd nie vollständig verläuft. Diese Tatsache habe ich aber stets bei den Estern der campholytischen Säure beobachtet; auch Walker[1]) berichtet das Gleiche.

Das einzige Produkt der Elektrolyse des Kaliumsalzes der campholytischen Säure mit Kaliumazetat ist demnach der Methylester der orthocampholytischen Säure d. h. bei der Elektrolyse ist eine elektrolytische Esterifizierung der verwendeten Säure eingetreten.

Der Vorgang fand also in folgender Weise statt: Das Anion der campholytischen Säure hat, an der Anode entladen, sein Carboxyl nicht abgespalten, sondern sich mit dem aus dem essigsauren Kalium gebildeten Methylrest verbunden.

Das essigsaure Kalium hat also, trotzdem es die Synthese nicht bewirken konnte, wenigstens insoferne an der Reaktion teilgenommen, als es die zur Esterifizierung notwendigen Methylgruppen geliefert hat.

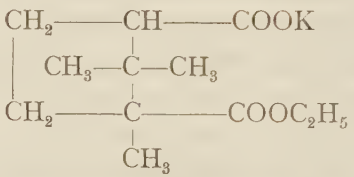
Diese Tatsachen stehen auch im Einklang mit den Werten der Gasanalyse, bei der ein großer Überschuß

---

[1]) Journal of the Chemical Society 1893. 63. p. 498.

(4 fache Menge) an Wasserstoff auftritt gegenüber der geringen Menge Äthan. Dies kann nur so erklärt werden, daß der größere Teil der Methylgruppen von dem gleichzeitig entladenen Anion der Campholytsäure aufgenommen wurde, weshalb die gewöhnliche Äthanbildung nicht stattfinden konnte.

Camphersäure, Alloestersäure und Alloesterkaliumsalz II.



Da die Alloverbindungen der Camphersäure nur durch Halbverseifung der Neutralester, rein von einer Beimengung der isomeren Orthoverbindung, erhalten werden können, so suchte ich zuerst nach einem geeigneten Verfahren diesen darzustellen.

Von allen diesbezüglichen Methoden erschien mir die von Wegscheider[1]) angegebene am bequemsten und raschesten zum Ziele zu führen.

Darstellung des Camphersäurediäthylesters.

Der Diäthylester wurde durch Esterifizieren der Camphersäure mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen und zwar so, daß je 10 gr. Säure mit je 20 ccm absolutem Äthylalkohol und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht wurden. Ein Niederschlag der sich hiebei nach einer halben Stunde ausschied und sich als Camphersäure erwies wurde durch weiteres Kochen wieder in Lösung gebracht. Nach beendigtem Erhitzen schied sich beim Eingießen des Reaktionspro-

[1]) C. 1899. II. 874.

duktes in viel Wasser ein dickes, gelbliches Öl aus, das ein Gemisch der zu etwa gleichen Teilen erhaltenen Diester und der Orthoäthylestersäure vorstellte. Zur Trennung beider wurde das Öl zunächst anhaltend mit Wasser gewaschen, dann mit Kaliumhydroxyd geschüttelt. Dabei löste sich der saure Ester, während der Diester zurückbleibt; durch Ausäthern desselben aus der Flüssigkeit erhielt ich ein zähflüssiges, schwach und angenehm riechendes Öl, das nahezu farblos in dickerer Schicht einen Stich ins gelbliche zeigte. Das Öl enthielt noch etwas Wasser, welches durch längeres Stehenlassen mit geglühtem Natriumsulfat entfernt wurde.

Ich erhielt so aus 200 gr Camphersäure 85 gr gereinigten und getrockneten Diester, der in einer Probe den Siedepunkt 283—285° bei 720 mm Druck zeigte.

Als Nebenprodukt gewann ich etwa dieselbe Menge an Orthoestersäure, welche aus der Kaliumsalzlösung durch Ansäuern und Ausäthern als eine ziemlich gelb gefärbte Säure erhalten wurde. Da sie zu wenig rein war, als daß ich sie zu den vorhergegangenen beschriebenen Elektrolysen hätte verwenden können, so führte ich sie in den Diester über und zwar durch Destillation, wobei als Nebenprodukt noch das Anhydrid anfiel. Ich erzielte so schließlich aus 200 gr angewendeter Camphersäure 150 gr Diester und 35 gr Anhydrid; letzteres zur Darstellung des Orthoestersalzes benützt, ergab sich eine gute Ausnützung des Ausgangsmaterials.

Halbverseifung des Diesters.

Nach dem Satze Wegscheiders[1]). „Bei der Einwirkung von Alkalien auf Neutralester wird jenes Karboxyl zuerst verseift, welches bei der Esterifizierung mit Salzsäure und Alkohol zuerst esterifiziert wurde“ musste ich ein von der isomeren Orthoestersäure freies Produkt erwarten.

Zur Halbverseifung des Diäthylesters wurden 30 gr Ester in der doppelten Menge absoluten Alkohols gelöst und

[1]) Monatshefte für Chemie. 16. 148.

zu dieser klaren Lösung wurde unter kräftigem Schütteln innerhalb 4 Stunden die berechnete Menge alkoholischen Kalis (78 cm^3 von 0,0842 gr KOH pro ccm) tropfenweise zugegeben. Es sei hier gleich bemerkt, daß die Ausbeute keine wesentlich bessere wird, wenn man auch den Ester in einer größeren Menge Alkohols löst; die hier angewendete Verdünnung genügt vollständig, wie das Resultat zeigt, um eine gute Ausbeute zu erhalten. Als sehr wesentlich erwies sich indeß, eine möglichst niedrige Temperatur während der ganzen Verseifung einzuhalten, da hiedurch die Bildung von Dikaliumsalz eine geringe bleibt. Ferner war es von großem Einfluß auf ein günstiges Resultat, die Lauge so langsam als möglich zutropfen zu lassen.

Die Flüssigkeit erwärmte sich nur schwach und trübte sich etwas infolge Bildung kleiner Mengen camphersauren Kalis, welches in Alkohol unlöslich ist. Die verseifte Lösung wurde nun an einem kühlen Orte über Nacht verschlossen stehen gelassen. Vor der weiteren Verarbeitung prüfte ich, ob die Verseifung auch genügend weit vor sich gegangen war, zu welchem Zwecke einfach zu einer Probe der alkoholischen Lösung Wasser hinzugefügt wurde, um aus der Menge des sich dabei abscheidenden Esters einen Schluß auf die Vollendung der Reaktion zu ziehen. Die Prüfung ergab, daß bei der Zugabe von Wasser sich noch viele Öltröpfchen abschieden, woraus auf noch nicht genügend weit vorgeschrittene Verseifung geschlossen werden mußte. Um dieselbe zu vervollständigen, erhitzte ich die Lösung probeweise eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Auch jetzt ergab die Prüfung noch immer große Mengen von Öl, selbst nach weiterem einstündigem Erhitzen trat keine Verringerung des noch vorhandenen Diesters ein, wohl aber hatte sich eine größere Menge des Disalzes gebildet.

Es war daher besser, das Erhitzen bei der Halbverseifung zu vermeiden, weshalb die weiteren Halbverseifungen nur in der Kälte ausgeführt wurden. Nach 2×24stündigem Stehen wurde der Niederschlag des camphersauren Kaliums abfiltriert, der Alkohol im Kohlensäurestrome auf dem Wasser-

bade abdestilliert. Der Destillationsrückstand bildete braune Krusten und wurde mit möglichst wenig heißem Wasser behandelt, um das Estersalz zu lösen, während der unverseifte Ester als Öl zurückbleibt. Der Diäthylester wurde durch Ausäthern entfernt und die wässerige Estersalzlösung möglichst rasch auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Da hiebei immer noch etwas Verseifung zu camphersaurem Kali eintritt und das erhaltene Produkt davon befreit werden mußte, so nahm ich den trockenen Rückstand wiederholt mit Alkohol auf und filtrierte von dem ungelöst gebliebenen neutralen Salz sowie dem gebildeten Kaliumkarbonat ab. Die alkoholischen Lösungen, welche das Estersalz enthalten, wurden auf dem Wasserbade abgedampft. Das zurückbleibende Estersalz ist eine in der Wärme noch flüssige beim Erkalten glasig werdende, seidenglänzende Masse von gelbbrauner Farbe, die aber der Hauptsache nach von dem verwendeten alkoholischen Kali herrührt. Bei den weiteren Versuchen zur Herstellung des Alloesterkaliumsalzes verseifte ich unter Anwendung farblosen alkoholischen Kalis nur in der Kälte; hierdurch erhielt ich ein nur mehr ganz schwach gefärbtes Estersalz.

Ausbeuten aus 30 gr (I) und 24 gr (II) Ester:

I	II		I	II	
8 gr	7 gr	unverseifter Ester, entspr.	8 gr	7 gr	Ester
4 gr	3 gr	camphersaures Kali, „	2,8 gr	2,1 gr	„
20 gr	14,5 gr	Esterkaliumsalz, „	18 gr	13 gr	„
			28,8 gr	22,1 gr	

Ester II wurde unter veränderten Bedingungen — Lösen des Esters in der 5fachen Menge Alkohols — verseift; es ergab sich indeß gegen Versuch I kein abweichendes Resultat. In diesen hier verseiften 54 gr Ester waren also noch 3,1 gr Wasser und sonstiges enthalten. Vom Diester hatten sich etwa 57 % halb verseift.

In derselben Weise wurde nun der Rest des Diesters unter gleichzeitiger Verwendung der bei jedem vorher-

gehenden Versuch anfallenden Diestermenge verarbeitet und so im Ganzen 87 gr des Alloestersalzes gewonnen.

Aus diesem Estersalze wurde eine konzentrierte Lösung 1,5 : 1 aqua hergestellt.

Zur Identifizierung der diesem Estersalze zu Grunde liegenden Estersäure wurde ein Teil der Esterkaliumsalzlösung nach Verdünnen mit Wasser mit Schwefelsäure bis zur Tropäolinreaktion versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein wasserhelles Öl zurück, aus dem sich nach längerem Stehen Kristalle abschieden. Beim Umkristallisieren aus Ligroin erhielt ich große rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 56°.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte: 0.2345 gr Substanz geben 0,5414 gr CO_2 und 0,1797 gr H_2O.

$$H_{14}C_8 \begin{cases} COOH \\ COOC_2H_5. \end{cases} = C_{12}H_{20}O_4$$

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_4$.
Kohlenstoff:	62,97%	63,16%
Wasserstoff:	8,57%	8,77%.

Das Estersalz ist demnach als vollständig rein anzusehen.

Elektrolyse des Alloesterkaliumsalzes mit Kaliumazetat (1,5 : 1 aqua).

Zunächst versuchte ich die Elektrolyse im Hofer'schen Apparat durchzuführen, allein auch hier mußte ich nach längeren Bemühungen, eine Säureregeneration hintanzuhalten, aufgeben. Es machten sich dieselben Erscheinungen, wie sie schon bei der Elektrolyse des Orthoesterkaliumsalzes ausführlich beschrieben wurden, bemerkbar. Auch hier war ein Ester wenn auch nur in sehr geringer Menge entstanden; er ließ sich durch einen intensiven Geruch erkennen, der dem bei der Elektrolyse des Orthosalzes entstandenen sehr ähnlich war.

Wie beim früheren Versuch mußte auch die Elektrolyse des Allosalzes ohne Diaphragma durchgeführt werden, wozu

dieselben Apparate verwendet wurden, die zur Elektrolyse des Orthoestersalzes gedient hatten. Auch die übrigen Bedingungen wurden bei dieser Elektrolyse genau eingehalten, deshalb kann ich mir eine nochmalige Beschreibung der Arbeitsweise im Hinblick auf die früheren Ausführungen ersparen.

Es ergab sich eine vollständige Analogie im Verhalten der beiden isomeren Esterkaliumsalze bei der Elektrolyse mit Kaliumazetat.

Die Abscheidung des öligen Esters, sein Geruch und sonstiges Verhalten waren das gleiche wie bei dem Versuche mit Orthoestersalz, davon vielleicht abgesehen, daß der unangenehme Geruch sich nicht so stark bemerkbar machte.

Es seien hier einige Gasanalysen angeführt, die während einer mit 3 Amp. durchgeführten Elektrolyse gemacht wurden:

nach	15 Min.	1 Std.	2 Std.	3 Std.
CO_2	29,8%	10,8%	1,8%	2,0%
C_XH_{2X}	—	—	—	0,6%
O_2	0,4%	0,8%	0,2%	0,4%
CO	—	0,4%	0,2%	0,4%
H_2	54,7%	71,0%	71,8%	66,0%
Gasrest:	15,7%	17,0%	26,0%	30,6%.

Die Verbrennung des Gasrestes zeigte, daß er aus fast reinem Äthan bestand.

Untersuchung des Elektrolysenproduktes.

Die gesamte Menge des öligen Elektrolysenproduktes betrug 55 gr. Das Öl reduzierte wie das Elektrolysenprodukt der Orthocampherestersäure eine sodahaltige Permanganatlösung sofort. Bei der Verarbeitung wurde ganz besonderes Gewicht darauf gelegt, die event. vorhandene Estersäure zu entfernen. Das Öl wurde aus diesem Grunde mit einer Kaliumkarbonatlösung sehr sorgfältig durchgeschüttelt und diese Operation einigemale wiederholt. Der so vollkommen neutral gemachte und durch Waschen mit Wasser von den

letzten Spuren von Kaliumkorbonat befreite Ester wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen; es ging hiebei ein helles klares Öl (Ester A) von nicht unangenehmem Geruche über, während eine geringe Menge eines dunkelbraunen Öles zurückblieb (Ester B). Durch Ausäthern isolierte ich beide Teile aus dem Wasser.

Die grünlich gefärbte Lösung des Esters A in Äther ließ ich nun längere Zeit über geglühtem Natriumsulfat stehen, um alles vorhandene Wasser zu entfernen. Dabei machte ich die sonderbare Beobachtung, daß nach Verlauf von 8 Wochen die grüne Farbe vollständig verschwunden und der Ester farblos geworden war. Dieser Farbenwechsel ist mir bei der Verarbeitung des Alloesters noch öfter begegnet, ohne daß ich eine Erklärung hiefür finden konnte.

Der Ester, von dem 47 gr vorhanden waren, wurde nun im Vacuum fraktioniert. Hiebei gingen bei 91° und 12 mm Druck 33 gr eines hellgelben klaren Öles über (Ester A I), während der Rest des Esters bis 150° ohne deutlichen Haltepunkt des Thermometers (Ester A II) überging. Der bei 91° und 12 mm destillierte Teil wurde unter gewöhnlichem Drucke distilliert, hier ging er von 204°—210° bei 713 mm Barometerstand über.

Schon der Geruch des Esters hatte darauf hingewiesen, daß hier ein mit dem Methylester der campholytischen Säure nahe verwandter Körper vorliege, diese Vermutung erfuhr jetzt ihre Bestätigung durch die fast gleich hohen Siedepunkte der beiden Ester.

Um die Säure daraus darzustellen führte ich eine Verseifung mit überschüssigem alkoholischen Kali am Rückflußkühler während 9 Stunden durch. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der braune Rückstand mit Wasser aufgenommen und unverseifte Anteile mit Äther extrahiert. Die wässrige Lösung lieferte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern eine bräunliche ölige Säure; diese reduziert alkalische Permanganatlösung in sehr starkem Maße. Durch Destillation suchte ich diese Säure zu reinigen,

es gingen von 232°—238° C neben einem geringen Vorlauf und einem kleinen verharzten Rückstand 13 gr eines hellgelben Öles über. Ausgegangen war ich von 28 gr Ester.

Bei dieser Operation ließ sich eine interessante Färbung beobachten, welche darin bestand, daß im Kühlrohr bei Beginn der Destillation eine smaragdgrüne Farbe auftrat, die sich auch dem Destillat mitteilte, nach kurzer Zeit jedoch wieder verschwand.

Da die Allocampholytsäure den Siedepunkt 232° = 236° hatte, so war ich jetzt sicher, daß ich als Hauptprodukt bei der Elektrolyse den Äthylester der Allocampholytischen Säure erhalten hatte. Eine Elementaranalyse der Fraktion vom Siedepunkt 204—210° bestätigte, daß in der Tat der Äthylester vorgelegen hatte. Die Reaktion ist also ganz analog der bei der Bildung des stereoisomeren Äthylesters der Orthocampholytsäure verlaufen.

Auch die höher siedenden Anteile enthielten nur den Ester der campholytischen Säure, wie durch Verseifung festgestellt wurde.

Da ich nach Vorstehendem annehmen durfte, daß die Ähnlichkeit der entstandenen Körper auch bei dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Teil besteht, so verarbeitete ich den hier angefallenen Teil (4 gr) in gleicher Weise wie den entsprechenden beim Orthoester und suchte durch Behandeln mit Acetylchlorid das Acetylprodukt zu erhalten, um dadurch die Anwesenheit einer Oxysäure nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke neutralisierte ich das braune Öl zuerst mit Kaliumkarbonat, um die durch die lange Wasserdampfdestillation eventuell abgespaltenen Säuren in Lösung zu bringen. Das übrig bleibende neutrale Öl wurde dann mit überschüssigem alkoholischen Kali längere Zeit erhitzt; dadurch erhielt ich eine tiefbraune Lösung. Nach dem Verjagen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser kochte ich diese, von einem während der Verseifung ausgefallenen harzigen Produkte abfiltrierte Flüssigkeit wiederholt mit reinster Tierkohle aus, ohne indes hiebei ein Hellerwerden beobachten zu können. Mit verdünnter

Schwefelsäure wurde ein dunkelbraunes Öl abgeschieden und dasselbe ausgeäthert; es hinterblieb eine zähe Masse, die einen angenehm aromatischen Geruch besaß. Dieser war mir schon an dem Alkohol aufgefallen, der mit Kohlensäure im Verlaufe der Verseifung übergetrieben worden ist; ich werde später auf diese Erscheinung zurückkommen.

Das eben erhaltene Verseifungsprodukt suchte ich nun durch langsames Hinzutropfenlassen von einer Karbonatlösung (Kalium) ins Kaliumsalz überzuführen; es hinterblieb aber selbst beim Erhitzen auf dem Wasserbade noch ein kleiner ungelöster Teil, von dem wahrscheinlich auch der charakteristische Geruch herrührte. Ich isolierte das ungelöst bleibende Öl; konnte aber an dem erhaltenen Tropfen nur den genannten markanten Geruch konstatieren; es liegt anscheinend ein ungesättigter Körper vor, da er sich beim Stehenlassen an der Luft bräunte. Leider war bei der Verseifung des nur 4 gr. betragenden nicht flüchtigen Produktes so viel verloren gegangen, daß nach der Reinigung des braungefärbten Kaliumsalzes durch fraktioniertes Fällen mit Kadmiumsulfat nur noch eine verschwindend kleine Menge eines hellen Öles zurückblieb, so daß ein Versuch - Azetylchlorid anzulagern — unmöglich gemacht wurde.

Indessen läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß nach den vielen Analogien, die sich bei den Elektrolysen der beiden isomeren Estersalze zeigten, auch hier eine Oxysäure vorgelegen hat.

Um die Ursache des verschiedene Male bemerkten, angenehmen Geruches festzustellen, verdünnte ich einen Teil des bei den Verseifungen erhaltenen Alkohols mit viel Wasser; hiebei schieden sich milchig weiße Öltröpfchen aus, die nur durch Zersetzung während der Verseifung entstanden sein konnten. Ich ätherte aus, es hinterblieb nach dem Abdunsten eine wasserhelle, neutral reagierende Flüssigkeit von einem sehr angenehmen Geruche, an der Luft bräunte sie sich nach einiger Zeit. Es war eine ungesättigte Verbindung, wie dies auch das Verhalten gegen eine alkalische Permanganatlösung zeigte. Leider war die Menge des Öles zu gering, um eine

Reinigung durch Destillation unter gleichzeitiger Bestimmung des Siedepunktes durchzuführen.

Walker[1]) hat ebenfalls das Auftreten eines solchen Körpers beobachtet und zwar gelegentlich der Destillation der allocampholytischen Säure — er identifizierte ihn als einen Kohlenwasserstoff, als Laurolen (C_8H_{14}). Er führt auch die bei ihm hiebei aufgetretene grüne Farbe auf die Zersetzung einer der allocampholytischen Säure beigemengten isomeren Säure zurück.

Ich führte nun ebenfalls eine Destillation der allocampholytischen Säure durch, wobei ich die entstehenden Gase einen Kaliapparat passieren ließ, um durch eine Gewichtsvermehrung die eventl. eingetretene Zersetzung konstatieren zu können. Zum Trocknen der Gase schaltete ich ein Chlorcalciumrohr vor, während ich durch das ganze System Wasserstoff durchleitete. Beim Erhitzen für sich konnte ich keine Zersetzung erkennen; erst als ich mit Natriumhydroxyd erhitzte, war eine Gewichtsvermehrung unter gleichzeitigem Auftreten des bekannten Geruches eingetreten.

Es scheint also tatsächlich eine Aufspaltung einer der Allosäure beigemengten isomeren eingetreten zu sein, gemäß:

$$C_8H_{13}COOH = C_8H_{14} + CO_2.$$

Elektrolyse des allocampholytsauren Kalis (1,5 : 1 aqua) **mit Kaliumazetat** (1,5 : 1a qua) **ohne Diaphragma.**

Die durch Verseifen des Methylesters von den Elektrolysen des Alloesterkaliumsalzes erhaltene Allocampholytsäure (11 gr) wurde durch Titration mit $\frac{n}{10}$ KOH auf ihre Reinheit geprüft und dann das Kaliumsalz hergestellt.

Da zu erwarten war, daß durch Elektrolyse dieses Salzes im Hoferschen Apparat auch hier Säureregeneration eintreten würde, elektrolysierte ich ohne weiteres unter den bisherigen Bedingungen — ohne Diaphragma. Auch hier

[1]) Journal of the Chemical Society 1896. Bd. 69. p. 749.

starkes Schäumen zu Beginn der Elektrolyse und Bildung einer bräunlichen Schichte Esters von dem spezifischen Geruche. Durch Ausäthern, Wasserdampfdestillation und Fraktionieren des Öles gewann ich schließlich 5 gr eines bei 94° und 14 mm Druck übergehenden reines Produktes. Bei gewöhnlichem Druck destillierte das Letztere bei 204—206° als eine dickliche gelbe Flüssigkeit über, die sich durch die Elementaranalyse, wie erwartet, als der Methylester der allocampholytischen Säure identifizieren liess.

0,2176 gr Substanz gaben 0,5816 gr CO_2 und 0,1922 gr Wasser entsprechend 72,62% C und 9,87% H. Die theoretischen Werte für $C_8 H_{13} COOCH_3$ wären C = 71,4% und H = 9,5%.

Auch hier blieb bei der Wasserdampfdestillation eine sehr geringe Menge eines verharzten Produktes zurück; die bei der Fraktionierung über 94° (bei 14 mm) destillierenden Anteile (3 gr) erwiesen sich, wie durch Verseifen festgestellt wurde, ebenfalls als Allocampholytsäure.

Nach dieser Untersuchung ist also die Elektrolyse ganz genau so verlaufen, wie die entsprechende bei der Orthocampolytsäure und die dort angeführten theoretischen Erwägungen gelten natürlich auch für hier.

Es erübrigt sich noch festzustellen, wie sich die Allocampholytsäure gegen konzentrierte Salzsäure verhält, ob auch hier die Umwandlung in eine feste Säure vor sich geht. Walker[1]) berichtet von einer solchen festen Säure vom Schmelzpunkt 158°, die er durch längeres Einwirkenlassen von starker alkoholischer Kalilauge auf Allocampholytsäure erhalten hat. Ich konnte unter keinen Umständen mit Kaliumhydroxyd eine feste Substanz erzielen, dagegen gelang mir sehr wohl die Umwandlung in eine feste Säure mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure. Ich kochte die Allocampholytsäure längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade, hiebei trat wieder eine eigentümliche grüne Färbung auf. Während die Salzsäure eine dunkel-

[1]) Journal of the Chemical Society 1895. Transactions p. 343.

braune Färbung annahm, blieb die grüne des Öles erhalten. Aber selbst nach 8stündiger Einwirkung konnte ich nur ganz geringe Mengen einer festen Säure darstellen. Wesentlich rascher erfolgte die Umwandlung durch starkes Erhitzen des Reaktionsgemisches über direkter Flamme; nach vier Stunden hatte sich eine schwarzbraune Kruste auf der Oberfläche gebildet.

Es geht also die Umwandlung bei der Allosäure viel langsamer und schwieriger vor sich, nur durch größere Hitze konnte ich ein festes Produkt in einer Menge erzielen, die eine Reinigung ermöglichte.

Nebenbei sei hier erwähnt, daß eine mit verdünnter Schwefelsäure versuchte Umlagerung schlechte Resultate lieferte, indem eine viel weiter gehende Verkohlung eintrat, als selbst mit konzentrierter Salzsäure. Außerdem verlief auch hier der Prozeß sehr langsam.

Das erstarrte Produkt wurde von der noch beigemengten öligen Säure auf dem Tonteller abgepreßt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 130° konstatiert, er ließ sich durch Lösen der Kristalle in Ammoniak, Wiederausfällen mit Salzsäure und Waschen des Niederschlages mit Wasser auf 133° erhöhen.

Die Kristalle reduzierten alkalische Permanganatlösung; aus Ligroin umkristallisiert erhielt ich die Säure in den schon früher beobachteten rhombischen Tafeln. Den Schmelzpunkt von 133° mit eingerechnet, habe ich also 3 Eigenschaften, die der festen isocampholytischen Säure zukommen; die Elementaranalyse bestätigte, daß in der Tat diese Säure vorlag.

Es läßt sich also ein und dieselbe isocampholytische Säure vom Schmelzpunkt 132°—133° durch Umlagerung sowohl aus der ortho- als auch aus der allocampholytischen Säure gewinnen.

Zusammenfassung der Resultate.

Die vorliegende Arbeit ergibt in Kürze folgendes:

Die Camphersäure resp. ihre Estersalze (ortho- und allo-) zeigen bei der Elektrolyse mit essigsaurem Kalium bei getrennten Polen lediglich eine Regeneration der Estersäuren, während bei der Elektrolyse ohne Diaphragma in guter Ausbeute der Ester einer ungesättigten, einbasischen Säure entsteht neben einer geringen Menge eines zur Verharzung neigenden Oxykörpers.

Die campholytischen Säuren (ortho- und allo-) liefern ebenfalls nur Elektrolysenprodukte, wenn sie resp. ihre Kaliumsalze der Elektrolyse mit Kaliumazetat ohne Diaphragma unterworfen werden. Es treten hier analoge Erscheinungen auf, wie sie bei der Elektrolyse des Kaliumazetats beobachtet waren; in ähnlicher Weise wie die Bildung des Methylesters der Essigsäure verläuft beim campholytsauren Kalium die Bildung des Methylesters der campholytischen Säuren.

Inhalt.

Seite

Theoretischer Teil . . . . . 5—17

Experimenteller Teil . . . . . .

Camphersäure, Orthoestersäure und Orthoesterkaliumsalz I . . . . . 18—21

Darstellung des Esterkaliumsalzes I . . . . . 21—24

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes I mit essigsaurem Kalium

Ausführung der Elektrolyse . . . . . 24—25

Elektrolytische Versuche.

Elektrolyse von orthocampheräthylestersaurem Kali mit Kalium-Azetat 25-31

1 Mol Orthocampheräthylesterkaliumsalz mit 5 Mole Azetat . . . . . 31—35

Untersuchung des durch die Elektrolyse entstandenen Esters . . . . . 35—41

Untersuchung der Fraktion 2 . . . . . 41—50

Untersuchung der Fraktion 3 . . . . . 50—53

Untersuchung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Esters B . . . . . 53—56

Orthocampholytsäureäthylester und orthocampholytsaures Kalium . . . . . 56—58

Elektrolyse des orthocampholytsauren Kaliums (1,5 : 1 aqua) mit Kaliumazetat (1,5 : 1 aqua) im Hofer'schen Apparat . . . . . 58—59

Untersuchung des Elektrolyten 59-60

Elektrolyse des orthocampholytsauren Kaliums (1,5 : 1 aqua) mit Kaliumazetat (1,5 : 1 aqua) ohne Diaphragma 60-62

Untersuchung des Elektrolysenproduktes . . . . . 62—68

Camphersäure, Alloestersäure und Alloesterkaliumsalz II

Darstellung des Camphersäurediäthylesters 68-69

Halbverseifung des Diesters . . . . . 69—72

Elektrolyse des Alloesterkaliumsalzes mit Kaliumazetat 72-73

Untersuchung des Elektrolysenproduktes . . . . . 73—77

Elektrolyse des allocampholytsauren Kalis (1,5 : 1 aqua) mit Kaliumazetat (1,5 : 1 aqua) ohne Diaphragma . 77—79

Zusammenfassung der Resultate 80